

Decorated-UNIQUAC모델에 의한 PEG 수용액의 고리형 상평형 계산

이 경 옥 · 반 용 병 · 김 종 덕

한국과학기술원 화학공학과

(1992년 7월 24일 접수)

Phase Equilibrium Calculation of Polyethyleneglycol-water Systems with Closed-loop Phase Behaviors by Decorated-UNIQUAC Model

Kyung-Ok Lee, Yong-Byung Ban, and Jong-Duk Kim

Department of Chemical Engineering, KAIST 373-1 Kusong-dong, Yusong-ku, 305-701, Taejeon, Korea

(Received July 24, 1992)

요 약 : 고리형 액액 상평형도를 갖는 polyethyleneglycol(PEG)-물계의 액액 상평형 계산모델로서 보조격자(decorated-UNIQUAC)모델을 사용하였다. 이 모델은 보조격자의 개념을 UNIQUAC모델에 적용한 것이다. PEG-물계는 고리형 상태도를 갖는 것으로 알려져 왔는데 그 원인을 온도에 따른 상호작용력의 변화에 기인한다고 알려져 왔다. 그러나 본 계산에서 상호작용에너지는 온도에 무관하고 작용점과 그들의 상대적인 배열에 기초를 두었는데 이들이 거시적 분리에 더 큰 영향을 갖는다. 작용하는 고분자의 단위로는 블롭(blob)을 사용하였으며 재규격화하여 UNIQUAC에 적용하였다. 이 액적의 크기는 용액의 상태뿐만 아니라 고분자의 사슬상태에도 큰 영향을 받는다. PEG의 분자량에 따라 계산해 본 결과 상태도의 크기와 형태를 잘 설명하고 있었다.

Abstract : The closed-loop coexistence curves of polyethyleneglycol(PEG)-water mixtures of liquid-liquid equilibria were calculated by decorated-UNIQUAC model. The phase diagrams of the PEG-water systems, known to have closed-loop diagrams, were calculated with the temperature-independent interaction energies, the interaction sites and their relative arrangement. For the interactional units, the blob model was incorporated on the basis of the blob rescaling concept by correcting the over-estimated size factor in decorated-UNIQUAC. The blob size depends on not only the solution states but also the chain properties of the polymer along with rigidity of polymer chain. For various molecular weights of PEG, the calculated results showed good agreements in the size and shape of phase diagrams.

서 론

분리정제나 재료의 가공은 상태도의 이해에서 시

작된다. 또한 상태도는 그 물질들이 갖고 있는 분자들의 상호작용에 대한 정보를 거시적으로 나타내기도 한다. 이성분계 상태도는 온도가 올라감에 따라

두상이 혼합되어 단일상이 되거나 일부 고분자 용액에서와 같이 상분리가 더 잘 일어나게 되는 것이 알려져 있다.^{1~4} 그리고 특이한 형태의 상태도로서 고리형 상태를 나타내는 경우가 있다.^{5,6}

이성분 용액에서 가장 흔히 볼 수 있는 상태도는 첫째 UCST(Upper Critical Solution Temperature)만을 갖는 경우이다. 이러한 상거동은 낮은 온도에서 다른 성분들 사이의 인력이 서로 같은 성분들 사이에 인력보다 약하기 때문에 나타난다. 그러나 온도가 올라감에 따라 엔트로피(Entropy) 효과가 엔탈피 효과보다 커져 완전한 혼합이 일어난다. 둘째는 UCST와 LCST(Lower Critical Solution Temperature) 두개의 임계 용액 온도를 갖는 PVA 수용액과 같은 고리형 상태도를 갖는 경우이다. 이 경우에 실험 데이터의 대부분은 상분리 영역이 특정 성분의 조성이 높은 편에, 예를들어 수용액의 경우에는 물의 농도가 높은 편에 비대칭적으로 치우쳐 있다. 또한 상분리 영역의 모양은 UCST 근처보다 LCST 근처가 민감한 경향을 보인다.^{5,6} Hirshfelder, Stevenson과 Eyring⁷은 낮은 온도에서 서로 다른 분자들 사이에 특정 작용점을 향한 상호작용이 강하게 작용하면 혼합이 일어나고, 점점 온도가 올라가면 그 특정 배향성에 회전 자유도가 증가하여 서로 다른 분자들 사이의 방향성 결합이 끊어지기 때문이라고 하였다. 세째는 LCST만을 갖는 계³로서 이러한 상태도는 고리형 상태도와 온도에 따른 상호작용력과 엔탈피의 상대적인 영향은 동일하게 설명된다. 다만, 높은 온도에서 두상이 다시 한 상으로 완전히 혼합되기 전에 화학적 안정성의 한계에 도달하여 UCST가 나타나지 않는 것으로 이해할 수 있다. 네째는 UCST와 LCST가 동시에 나타나는 경우로 분자량이 증가하면서 모래 시계(hour glass) 형태의 상태도를 보인다.^{3,4} 이와 같은 상거동은 LCST보다 낮은 온도에서는 방향성 상호 작용 에너지가 서로 다른 분자사이에서 보다 같은 분자사이에 더 크게 작용하기 때문이다.

이러한 액상 혼합물의 상거동을 설명하기 위하여 격자모델을 이용한다.^{1,8~11} 이들 모델의 격자 분배함수(lattice partition function)는 몇가지 근사 방법

을 통해 계산된다. 혼합물을 이루는 성분의 크기나 모양이 전혀 무관하게 모두 동일한 자기스핀(magnetic spins)이 격자상에 배열되는 것처럼 분배함수를 구한다. 이러한 방법에는 평균장 근사법(mean field approximation), 준화학적 근사법(quasi-chemical approximation) 등이 있다. 평균장 근사법은 한 스핀의 상호 작용 에너지가 전 격자안의 자기스핀 분포에만 의존하고 그 주위 환경에는 무관하다고 가정한다. 이 분배함수는 수학적으로 아주 단순하지만 그 적용 범위가 간단한 분자력이 지배하는 계 정도로 제한적이다. 이 이론의 단점을 극복하기 위하여 준화학적 근사법이 제안되었다. 이 모델은 바로 이웃한 자기스핀(++ , -- , +-)쌍들이 화학적 평형을 이루고 있다고 가정하여 이 쌍을 이론스핀들이 독립적으로 격자상에 배열될때의 분배함수를 계산한다. 이 준화학적 근사법은 상당히 복잡한 상거동도 해석할 수 있도록 유도되었다. 그러나, 실제계의 상호작용력보다 크거나 무질서하게 섞인다는 가정을 포함하고 있다. 이러한 단점은 국부 조성 개념(local composition concept)이 제안되면서 극복될 수 있었다. 이 국부 조성 개념은 혼합물의 아주 적은 부분에 주목하면 한 성분 부근에 상대적으로 올 수 있는 분자의 종류는 분자간 상호작용의 상대적 크기에 의하여 결정된다는 개념이다.

그러나 이들 자기스핀으로 가정하고 구한 분배함수는 분자크기와 모양의 차이를 무시하고 계산되어 상분리 영역의 비대칭성을 설명하지 못한다. 이에 여러 모델들의 단점을 개선하기 위해 체적 분할 개념이 제안되었다. 이 모델에서 혼합물을 이루는 성분의 크기 효과는 임의의 표준 분절(segment)에 대한 상대적인 비로서 표준 분절의 선택에 따라 많은 영향을 받는다. Barker는 회합 용액(associated solution)^{12,13}에서 격자 자리가 서로 다른 갯수의 다중 작용점을 갖는 모델을 제안하였다. 이로부터 온도에 따라 변하지 않는 상호작용 에너지 조절 변수들을 사용하여 고리형 상거동과 같은 복잡한 상거동을 설명하였다. 최근에 다중작용점을 갖는 격자모델은 효과적인 분자 상호작용을 평가하기 위하여 Migdal-

이론적 배경

Kadanoff 근사법을 이용하여 개선되었다.^{14,15} 그러나 이 모델은 상분리 영역의 대칭 모양만을 예견할 수 있었다.

이상의 정규 격자를 이용한 용액 이론들은 상호작용의 대칭성 때문에 상분리 영역의 비대칭성을 설명할 수 없다. 이런 문제점은 정규 격자 사이에 대칭성을 깨뜨릴 수 있는 다른 모양의 보조 격자를 끼워 넣음으로서 해결된다. Anderson과 Wheeler는 보조격자 모델과 격자 자리에서 다중 작용점을 갖는 경우를 고려하여 고리형 상태도를 비롯한 복잡한 상거동을 하는 계들을 계산하였다.^{16~18} 그러나 이들 모델은 실제 계들에 나타날 수 없는 경우가 계산으로 구해지며, 또한 다성분 계에 적용이 어렵다. 최근 Kim et al.¹⁹에 의하여 개발된 보조격자 용액(decorated-UNQUAC) 모델은, 다중작용점을 고려한 보조격자 모델과 국부조성 개념의 UNQUAC 모델²⁰을 결합한 모델로서 Anderson과 Wheeler의 모델의 단점을 극복하였다. Anderson과 Wheeler 모델에서는 보조 격자의 이차 격자(cell)안에 채워지는 성분이 실제 혼합물을 이루는 성분이나 Kim et al. 이 유도한 보조 격자는 단지 고차의 에너지와 배향성의 영향만을 설명하기 위해 채워져있는 가상적 성분이다. Anderson과 Wheeler 모델은 각기 독립적으로 성분들의 배향도를 결정하나, Kim et al. 이 유도한 모델은 구성 성분들의 표면적에 비례하는 향으로 계산한다.

Kim et al. 에 의해 개발된 보조격자 용액의 응용 가능성을 고리형 상태도를 갖는 저분자 용액¹⁹과 비교적 단순한 고분자 용액,²¹ PEG-dextran-물의 삼성분계²²의 경우에 제시된 바가 있다. 본 논문의 목적은 역시 고리형 상태도를 갖는 것으로 알려진 고분자 용액에 대해서 이들 혼합물의 분자구조와 상호작용 형태를 고려하여 고분자의 분자량에 따른 영향을 제한할 수 있느냐에 있다. 따라서 고분자의 블롭(blob) 개념을 이용하여 이 모델에 적용하고 이들 상태도를 재현하고자 한다.

보조격자 용액 모델

계산에 이용된 보조격자모델을 간략하게 소개하면 다음과 같다.¹⁹ Fig. 1a에서는 크기와 모양이 다른 분자들이 서로 상호작용하는 경우를 보여주고 있다. Fig. 1b는 그림 1a의 분자들을 격자점이 다중 작용점을 갖는 정규 격자 위에 배열한 경우를 보여준다. Fig. 1b의 a, b, c로 표시된 작용점에서 상호작용이 최근점 분자들(nearest neighbor molecules)은 같으나, 최근점 그 다음 분자들(next nearest neighbor molecules)은 수소결합과 같은 강한 원거리 상호작용을 갖는다면 달라진다. 이에 특정 작용점에서 분자간 상호작용 에너지는 분자배향과 근접 다음 분자의 영향을 포함해야 한다.

고차 상호 작용(high order interaction)과 배향효과는 Fig. 1c와 같이 Fig. 1b의 정규격자 사이에 다

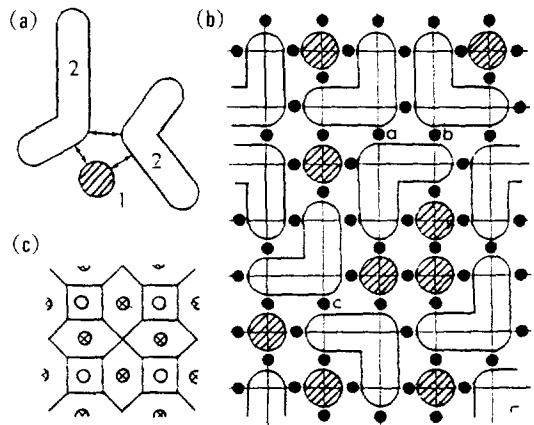


Fig. 1. Molecular interactions and decorated lattice representations. (a) Various type of molecular interactions in the system consisting of the molecules of different sizes and shapes, (b) Two-dimensional lattice representation of interaction in (a). The dots (●) represents for the interaction sites, (c) Two-dimensional representation of decorated lattice containing the real (○) and the ghost (⊗) molecules. The ghost molecules introduced to consider the strong third body effect or the hydrogen bonding.

른 형태의 이차격자를 끼워 넣는 형태의 보조 격자를 이용하여 계산할 수 있다. 이차 격자안에 1, 2 분자와 동일한 특성을 갖는 유령(ghost) 분자들의 존재를 가정하여 일차 격자와 이차 격자사이의 분자 배열의 퇴화도(degeneracy)와 그에 해당하는 상호작용 에너지 항으로부터 계산된다.

보조 격자 모델의 분배 함수를 구하는 세부적 가정은 Kim et al.¹⁹의 논문을 참조하기 바람이며 여기서는 간략하게 약술한다. 격자간 상호작용 에너지를 계산하기 위하여 i와 j 사이에 k의 보조 성분이 있는 경우에 해당하는 결합 분배 함수(bond partition function)를 먼저 계산한다. 일차 격자안에 성분 i와 j가 채워져 있을 때 이차 격자안에 채워질 수 있는 모든 가능한 상태 합으로 다음과 같이 일차 결합 분배 함수 Q_{ij} 를 나타낸다.

$$Q_{ij} = Q_{i2j} + \zeta Q_{i1j} \quad (1)$$

여기서 Q_{ikj} 는 i와 j로 채워진 일차 격자들 사이에 이차 격자 안에 유령 성분 k가 채워져 있을 경우의 분배 함수이고, $\zeta (=z_1/z_2)$ 는 1과 2 분자의 플러그시티비(fugacity ratio)이다. Q_{ikj} 는 Anderson과 Wheeler의 분배 함수를 결정하는 절차를 따르며 온도에 무관한 방향성 에너지 조절 변수 ϕ_{ij} 와 비방향성 에너지 조절 변수 ϵ_{ij} 에 의해 결정된다.¹⁹ 비방향성 에너지 조절 변수 중 ϵ_{11} 을 임의로 1 kcal/mol의 기준 값으로 고정한다. 또한 비방향성 에너지 조절 변수 ϵ_{ij} 로 대칭에 영향을 주는 에너지 $U_s = \epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2$ 와 비대칭에 영향을 주는 에너지 $U_a = \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$ 를 사용한다.

이때 보조 격자의 분배함수는 다음과 같이 주어진다.

$$Q_{ikj} = \sum_{\{\sigma\}} g(k, \sigma) \exp(-E(k, \sigma)/RT) \quad (2)$$

여기서 $g(k, \sigma)$ 와 $E(k, \sigma)$ 는 k 분자 배열의 퇴화도와 그에 해당하는 상호 작용에너지를 나타내며, σ 는 보조결합에서 k 유령성분의 배열(configuration)을 나타낸다.

Q_{ikj} 를 구하기 위해 필요한 분자간 작용에너지와 퇴화도는 특정 작용점이 성분 1에 2개이고 성분 2에 1개인 경우에 대해 부록 A(Anderson과 Wheeler 모델 II에 해당)에 나타내었다.^{17,18} 이 에너지와 퇴화도로부터 식(2)에 의하여 구한 보조 결합 분배함수를 부록 B에 나타내었다. 이때 구해진 보조 결합 함수를 이용하여 다음 관계식을 통해 일차 격자간의 분배함수를 결정하는데 필요한 플러그시티 비를 얻는다.

$$1 = \zeta \cdot \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) \cdot \left(\frac{Q_{11}}{Q_{22}}\right)^3 = \zeta \cdot \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) \cdot \left(\frac{Q_{121} + \zeta \cdot Q_{111}}{Q_{222} + \zeta \cdot Q_{212}}\right)^3 \quad (3)$$

위의 식(3)으로 플러그시티비 ζ 가 결정되면 식(1)로 일차 격자간의 결합 분배함수를 결정할 수 있다.

일차 격자간의 결합 분배 함수가 결정되면 상호작용 에너지 u_{ij} 는 i와 j쌍 사이에 보조 격자의 일차 재규격화 근사법을 적용시켜 다음과 같이 계산한다.

$$u_{ij} = -RT \ln(Q_{ij}/Q_0) \quad (4)$$

여기서 Q_0 는 재규격화 상수(renormalization constant)이다. 여기서 UNIQAC 매개 변수 τ_{12} , τ_{21} 를 계산하는데는¹ 상호작용 에너지 u_{ij} 를 이용하여 식(4)로 결정되는 값을 이용한다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁹

$$\tau_{12} = Q_{22}/Q_{12} \quad (5)$$

$$\tau_{21} = Q_{11}/Q_{12} \quad (6)$$

식(5), (6)은 보조 격자 모델과 UNIQAC 모델을 연결해 주는 중요한 다리 역할을 하는 관계식이다. 이상에서 보조 격자 모델과 UNIQAC을 연결한 보조격자 용액(decorated-UNIQAC) 모델을 이용하여 활동도 계수를 구하는 방법을 도식적으로 Fig. 2에 나타내었다.

위에서 설명된 보조격자 용액(decoated-UNIQAC)모델을 이용하여 Kim et al.¹⁹은 고리형 상태도가 나타나는 ethylene glycol isobutyl ether 수용액에 대한 계산결과를 소개한 바 있다. 이 논문에 의하면 UNIQAC 모델만으로 계산하는 경우에는 고리형

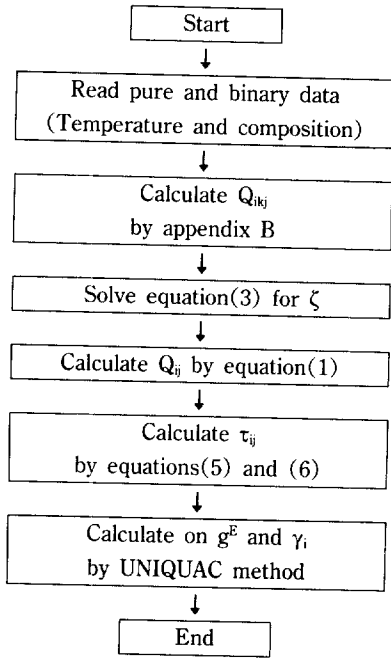


Fig. 2. Flow chart for the calculations of activity coefficients and excess molar free energies.

상태도의 상분리 영역의 크기는 물론이고 상분리 영역의 모양조차도 설명하지 못한다. 그러나 보조 격자 모델만으로 계산한 결과는 상분리 영역의 크기는 잘 설명하나 UCST와 LCST 부근의 상분리 경계가 너무 민감하다. 이에 대해 decorated-UNIQUAC은 상분리 영역의 크기 및 모양을 잘 설명하지만 원래 실험값보다 약간 물의 조성이 낮은 영역으로 이동되어 나타났

다. Decorated-UNIQUAC 모델은 UNIQUAC 모델만을 사용하는 경우보다 2개의 조절 변수가 더 필요하다는 것이 단점이다. 그러나 이는 계에 작용하는 방향성 에너지 조절 변수 값 ϕ_j 를 측정 가능한 수소 결합 에너지와 같은 비고전적 에너지 값으로 구할 수 있다면 이 단점을 극복될 수 있다. 또한 보조 격자 모델만을 사용하는 경우와 비교해서는 조절 변수의 증가없이 고리형 상태도의 상분리 모양을 잘 설명한다.

Blob 모델을 이용한 고분자 용액의 상평형

국부조성 개념과 체적 분을 개념을 포함하는 준화

학적 근사, UNIQUAC 모델은 사슬 분자의 상평형을 이해할 수 있도록 유도되었지만, 실제로 고분자 용액의 상평형의 설명에는 실패하였다.²⁰ 그 가장 큰 이유는 UNIQUAC 모델에서 고분자를 단순히 선형으로 펼쳐져 있는 사슬 분자로 가정하기 때문에 실제 고분자 크기보다 큰 구조 변수가 계산에 사용되기 때문이다. 그러므로 UNIQUAC 모델이 고분자 사슬을 포함하는 계의 상분리 현상을 설명하기 위해서는 그들의 구조 변수가 고분자 용액 현상을 이해하여 수정해야 한다. 이와 같은 수정은 고전적 장 이론(classical field theory)으로 부터 유도되는 고분자 사슬 용액의 상관관계(correlation)들 중 상관 길이(correlation length)의 개념을 이용하여 이루어질 수 있다.

고분자 용액은 어떤 순간에 나타날 수 있는 공간적 형태를 가지며 (a) 농도가 묽어서 사슬이 떨어져 있는 경우, (b) 농도가 아주 진해서 사슬이 겹쳐있는 경우, 그리고 (c) 코일(coil)이 겹치기 시작되는 농도 c^* 인 경우를 들 수 있다. 이때 이들 고분자 용액은 평균 그물 크기(mesh size) ξ 를 가진 그물 구조로 생각해 볼 수 있다. 평균 그물 크기 ξ 는 중성자 산란법이나 용액중에 지름 D 가 50~100 Å 정도인 비활성의 구를 소량 첨가하여 마찰 계수를 측정하는 실험적인 방법이 있다.²³

de Gennes에 의해 고전장 이론으로부터 유도되는 간단한 지수 법칙을 이용하여 계산으로 부터 다음과 같이 결정할 수도 있다.²⁴⁻²⁶ 코일이 겹치기 시작하는 농도, 즉, 임계농도 c^* 는 한 코일안의 국부 농도로 생각할 수 있고 용해력이 좋은 용매에서는 다음과 같이 정의한다.

$$c^* \approx N/R_F^3 = a^3 N^{1-3\nu} = a^3 N^{4/5} \tag{7}$$

여기서 N 은 중합도, R_F 는 양단간 거리(end-to-end distance), a 는 유효거리이다. 위의 식으로 부터 임계 고분자 단량체 분율은 $\phi^* \sim N^{-4/5}$ 으로 정의된다.

희박용액과 임계용액 사이의 영역에서는 평균 그물 크기는 다음의 2가지 가정을 전제로 결정한다.

- 1) $\phi > \phi^*$ 인 경우에 ξ 의 크기는 농도에 의존하지만 고분자의 중합도 N 에는 무관하다.

2) $\phi < \phi^*$ 인 경우에 크기 ξ 는 한 코일의 크기 R_F 와 같다.

이러한 가정은 다음과 같은 관계를 유도할 수 있다. 즉 어떤 농도(ϕ)에서 그물크기(mesh size)는

$$\xi(\phi) = R_F \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right) \quad (\phi > \phi^*) \quad (8)$$

로 주어지며 m 는 R_F ($\sim N^{3/5}$)와 ϕ^* ($\sim N^{-4/5}$)로부터 첫번째 전체 가정을 만족하기 위해 3/4이 되어야 한다. 준회박 영역에서 평균 그물 크기 ξ 규격화의 연장으로 생각할 때 식(8)은 준회박 용액에서도 동일한 $\phi^{3/4}$ 에 비례는 함수 형태로 나타낼 수 있다.

$$\xi(\phi) \cong a \cdot \phi^{-3/4} \quad (\phi^* \ll \phi \ll 1) \quad (9)$$

위의 식(9)으로부터 평균 그물 크기 ξ 는 단량체의 분율 ϕ 가 증가함에 따라 급격히 작아짐을 알 수 있다.

준회박 고분자 용액에서 다른 사슬은 모두 그대로 두고 한사슬만 중수소화시킨다고 하자. 그러면 이 중수소화된 사슬은 Fig. 4의 (a)처럼 평균 그물 크기 ξ 의 블롭들의 연속적체로 볼 수 있다. 한 블롭안의 서로 다른 분절(segment)들 사이에는 상호작용이 일어나지 않는다고 가정하면 블롭안은 배제 부피 이론이 적용될 수 있다. 이때 한 블롭당 단량체의 수 g 와 평균 그물 크기 ξ 는 팽윤 코일의 법칙에 의해 다음과 같이 관계를 지을 수 있다.

$$\xi = a \cdot g^{3/5} \quad (10)$$

따라서 단량체 분율 ϕ 와 블롭당 단량체 수 g 사이의 관계는 식(9)과 식(10)을 결합해서 얻을 수 있다.

$$g = (\xi/a)^{5/3} = \phi^{-5/4} \quad (11)$$

Fig. 3의 (a)에서 처럼 중수소화된 고분자 사슬은 단량체 g 개가 하나의 부단위를 이루는 (N/g)개의 이들 부단위 연속체로 Fig. 3(b)처럼 생각할 수 있다.

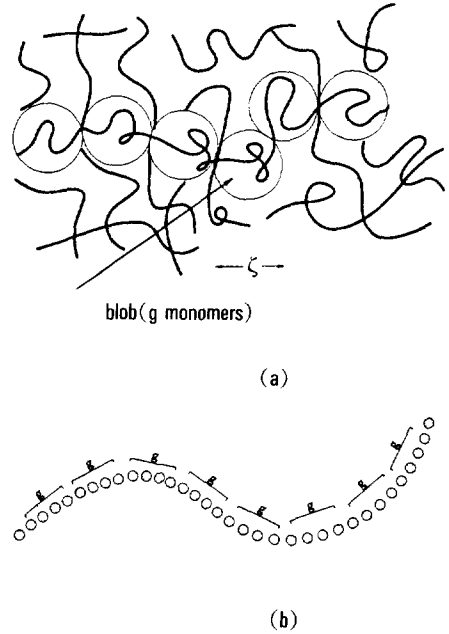


Fig. 3. The visualization of the size of blobs. (a) in the polymer chains, (b) the grouping of the consecutive monomers into subunits.

계산 결과 및 검토

구조 변수의 결정

고분자 용액의 상평형 계산에서 보조격자 용액(decorated-UNIQUAC) 모델의 주요한 구조 변수 r_2 , q_2 의 값은 고분자 용액의 상관길이로부터 결정한다. 그러나 직접 상관길이로부터 r_2 , q_2 를 구하기 보다는 저분자의 경우처럼 그룹기여 모델을 이용하는 것이 편리하므로, 상관길이를 관계식(11)로부터 블롭당 단량체 수 g 의 개념으로 바꾼다. 그러나 g 는 단지 단량체 분율 ϕ 만의 함수로 고려되어질 뿐 고분자의 종류나 고분자의 분자량, 용매의 성질에는 전혀 무관하게 계산된다. 만약 동일한 단량체 분율 ϕ 를 가지더라도 고분자 사슬의 유연성이 다르다면 동일한 상거동을 하는 것으로 보기 어렵다. 극단적으로 매우 유연한 고분자의 경우는 고분자 반복단위가 한 블롭이 될 수 있고($g=1$), 강체막대나 강체구와 같

은 고분자의 경우는 고분자 사슬 전부가 한 블록이라 할 수 있다($g=N$).

동일한 고분자일지라도 중합도가 다르다면 그들의 유연성도 다르다. 이는 PEG 및 몇가지 고분자의 중합도에 대한 녹는점을 보면 알 수 있다.²⁷ 고분자의 유연성이 녹는점에 일차 반비례 함수이며, 블록당 단량체 수 g 가 유연성에 역시 일차로 반비례한다고 가정한다. 이 가정으로부터 블록당 단량체 수 g 를 구하는 식(11)은 유연성을 고려하는 항을 더 첨가하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$g = K_g \cdot T_m \cdot (\xi/a)^{5/3} = K_g T_m \cdot \phi^{5/4} \quad (12)$$

위의 식에서 K_g 는 고분자의 유연성에 영향을 주는 용매의 성질에 의존하는 상수이다.

블록당 단량체 수 g 가 결정되면 블록의 체적과 고분자의 체적은 그룹기여법으로 Bondi 표²⁸을 이용하여 결정한다. 즉,

$$r_b = V_{w,b}/V_{w,s} = (V_{w,mi} \cdot g/V_{w,s}) \quad (13)$$

여기서 $V_{w,b}$ 는 블록의 van der Waals 체적이며, $V_{w,s}$ 는 표준 분절(-CH₂-)의 van der Waals 체적으로서 15.17 cm³/mol이다. 또한, $V_{w,m}$ 는 단량체의 van der Waals 체적이며, g 는 블록당 단량체의 수를 나타낸다.

전 고분자의 표면적은 그룹기여법에 의해 결정한다.

$$q_p = (A_{w,p}/A_{w,s}) = (A_{w,m} \cdot N/A_{w,s}) \quad (14)$$

여기서 $A_{w,b}$ 는 블록의 van der Waals 면적, $A_{w,s}$ 는 표준 성분(-CH₂-)의 van der Waals 면적으로 2.5×10⁹cm²/mol이고 $A_{w,p}$ 는 고분자 van der Waals 면적이며 V 은 중합도이다.

그러나 블록의 표면적은 블록의 모양을 고려하여 다음과 같이 가정한다.²¹

$$q_b = q'_b = q_p \cdot (r_b/r_p)^e \quad (15)$$

여기서 q_b , q'_b 는 블록의 표면적에 관계하는 구조 변수이고, q_p 는 고분자의 표면적에 관계하는 구조

변수이며, r_b 는 블록의 체적에 관계하는 구조 변수, r_p 는 고분자의 체적에 관계하는 구조 변수이다. ℓ 는 혼합물 중의 고분자 블록의 모양에 관계하는 변수로, 고분자의 용해된 모양이 그대로 블록의 모양으로 유지된다고 가정하면 ℓ 은 그 모양이 구인 경우는 2/3, 아주 긴 원통 모양일 때는 1에 해당하는 값을 가지며 실제 고분자 혼합물은 1과 2/3 사이의 값을 가진다.

PEG 수용액인 경우 분자량에 무관하게 준희박 농도 영역에 속하는 임의의 고분자의 무게 분율 W_2 가 0.25로 일정하다면 식(12)에 의해서 한 블록당 단량체 수 g 가 다음과 같이 계산된다. 이 식(12)에서 단량체 분율 ϕ 는 다음식으로 얻는다.

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{(W_2/M_w) \cdot (W_w/M_n)}{(1-W_2)/M_s + (W_2/M_w) \cdot (M_w/M_n)} \\ &= \frac{W_2/M_n}{(1-W_2)/M_s + W_2/M_n} \end{aligned} \quad (16)$$

여기서 M_w 는 고분자의 분자량, M_s 는 용매의 분자량, M_n 는 단량체 질량이며, W_2 는 고분자의 무게 분율을 의미한다. 식(16)로부터 동일한 반복단위를 갖는 PEG분자들에 대해서 W_2 가 같으면 분자량에 무관하게 동일한 단량체 분율 ϕ 를 가짐을 알 수 있다. 그리고 PEG 분자량의 녹는점은 Fig. 4의 실험값²⁸으로부터 결정되는 다음 관계식을 이용한다.

$$T_{m,N} = \frac{N}{0.0078 + 0.0029 \cdot N} \quad (17)$$

용매의 성질에 의존하는 상수 값 K_g 는 0.005라고 정하고,²⁹ 식(16)과 식(17)로 구해진 값을 식(12)에 넣어 블록당 단량체 수 g 를 구할 수 있다. 이로부터 보조격자 용액(decorated-UNIQUAC)식의 구조 변수 r_2 , q_2 , q'_2 를 각각 식(13)과 식(15)로부터 계산한다.²⁹ 물의 경우는 r_1 이 0.92, q_1 와 q'_1 이 각각 1.40, 1.00이며 각 분자량에 따른 고분자 블록의 값들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 W_2 가 동일할 때 분자량이 증가하면 이에 비례하여 blob당 단량체 수 g 가 증가하고 또한 이들 g 에 상응해서, r_2 , q_2 , q'_2 도 증가함을 알 수 있

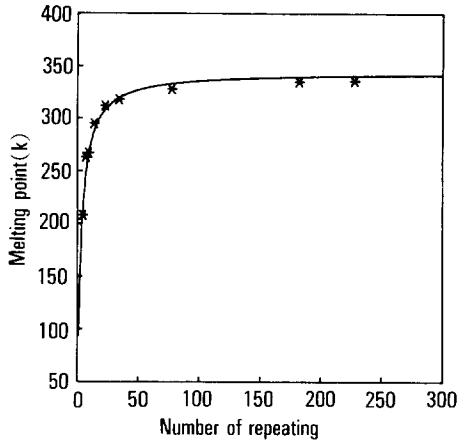


Fig. 4. The melting points versus the number of repeating units for PEG, (*) Experimental Data²⁷, (-) Calculated curve from the eqn. 17.

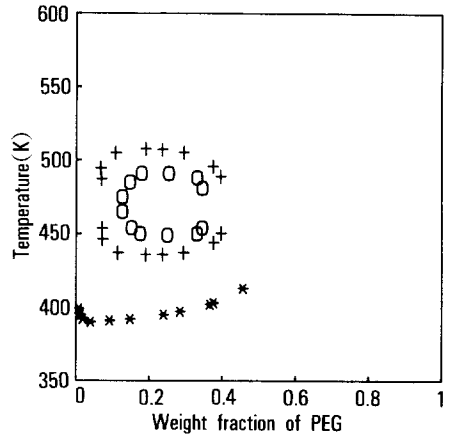


Fig. 5. Temperature-concentration diagram of PEG-water mixture⁵. (O) PEG 2180, (+) PEG 2290, (*) PEG 8000.

Table 1. The Decorated Structure Parameters of the PEG Blobs at the Weight Fraction W_2 of 0.25

M_w	g_2	r_2	q_2	q_2'	l_2
2180	2.315	3.688	8.399	8.399	0.67
2290	2.321	3.697	8.551	8.551	0.67
8000	2.405	3.832	9.363	9.363	0.75

다. 이는 고분자의 분자량이 증가함에 따라 상대적으로 고분자 블록과 용매 분자의 크기의 비대칭 정도가 증가함을 알 수 있다.

PEG 수용액의 상평형 계산 결과

Fig. 5는 PEG 수용액의 실험으로 얻은 상태도⁵이다. 비교적 낮은 분자량에서 고리형 상태도를 갖다가 점점 분자량이 증가함에 따라 LCST만을 갖는 상태도를 나타낸다. 분자량 2180, 2290에서 나타나는 고리형 상태도는 저분자의 경우 고리형 상태도와 동일하게 용매의 조성이 높은 쪽으로 많이 치우어져 있다. 그러나 저분자 고리형 상태도인 경우에는 대부분 UCST지역보다 LCST가 민감한 상분리 경계를 보이는 것과 달리 고분자 수용액의 경우는 두 지역 모두 상분리 경계가 대체로 민감하다.

Fig. 6은 분자량 2290의 PEG 수용액에 대해서 블록 모델을 이용한 보조격자 용액 모델 계산 결과와

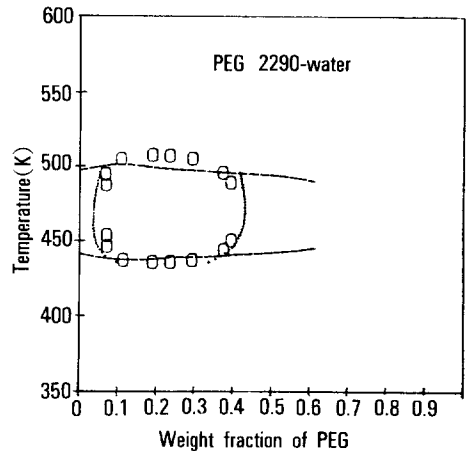


Fig. 6. Temperature-concentration diagram of PEG 2290-water mixtures. (O) the experiments⁵, (---) the calculated with blob model, (···) the calculated with modified Flory-Huggins model of temperature expansion by $\chi = a + b/T + c \cdot T$.

고리형 상태도를 갖는 복잡한 계의 해석을 위해 수정된 Flory-Huggins 모델 계산 결과를 함께 보이고 있다. 수정한 Flory-Huggins 모델식은 에너지 변수 값을 온도에 관해 $\chi = a + b/T + cT$ 의 함수로 고려하는 모델이다.⁴ Fig. 6에서 (---)로 표시된 계산 결과는 이 계의 상분리 현상을 가장 잘 설명할 수 있

도록 에너지 조절 변수들을 Marquardt 방법을 써서 최적화한 값으로서 계산한 결과이다. 계산 결과 모델과 실험값을 비교해보면 두개의 임계온도는 잘 예측하나 상분리 영역의 크기가 실제값보다 너무 크게 계산된다는 것을 알 수 있다.

블록 개념을 이용한 보조격자 용액(decorated-UNIQUAC) 모델은 구조에 관계하는 1개의 조절 변수와 4개의 온도에 무관한 에너지 조절 변수를 필요로 한다. 이 모델의 계산 결과와 실험값을 비교해보면, 물의 조성이 약간 높은 쪽으로 평형 이동되어 있으나 상분리 영역의 모양과 크기가 거의 동일하게 계산된다. 따라서, 수정 Flory-Huggins 모델보다 블록 개념을 이용한 보조격자 용액(decorated-UNIQUAC) 계산방법이 PEG 수용액의 고리형 상태도를 설명하기에 더욱 적합한 모델임을 알 수 있다.

고분자 사슬의 유연성을 고려한 블록 개념으로 수정된 보조격자 용액(decorated-UNIQUAC) 모델 계산에 사용된 구조 변수는 Table 1과 같다. 또한 이 모델의 에너지 조절 변수는 PEG 2290을 기준으로 하여 블록의 크기에 관계없이 계를 가장 잘 설명할 수 있는 값을 구하여 Table 2에 나타내었다.²⁹ 이 값들은 기준 에너지로서 ϵ_{11} 는 1.00 Kcal/mole이고 ϕ_{22} 는 고분자 간의 수소결합인데 없는 것으로 가정한다.

이 값을 이용하여 각각 PEG 분자량에 따라 계산하여 그 결과의 경향성을 Fig. 7에 나타내었다. 계산에 의하면 PEG 분자량이 2180, 2290인 경우에는 고리형 상태도를, 분자량 8000인 경우는 LCST만을 갖는 상태도를 나타낸다. 그러나 LCST만을 갖는 분자량 8000의 수용액 상태도인 경우도 그 경향이 온도가 올라감에 따라 서서히 줄어 드는 것을 알 수 있다. 따라서 PEG 8000 자체의 물성이 열분해 등에 의하여 바뀌지 않는 한, 높은 온도에서 UCST를 갖는 고리형 상태도가 예상된다. 분자량 2180, 2290 PEG의 계산 결과는 UCST부근의 상분리 경계가 실험값보다는 덜 민감한 것처럼 보인다. 상분리 영역은 실험값보다 물의 농도가 적은 쪽으로 약간 이동되어 있다.

Table 2. The Energy Parameters of Decorated-UNIQUAC Model for PEG-Water Systems

(unit : kcal/mole)			
ϕ_{11}	ϕ_{12}	ϵ_{12}	ϵ_{22}
-5.60	-6.75	1.31	0.80

* component 1 : water

* component 2 : PEG

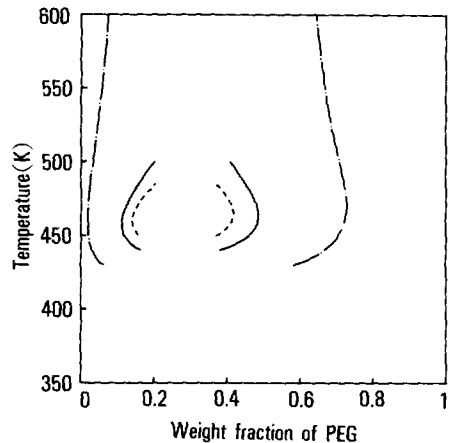


Fig. 7. Calculated phase diagrams of PEG-water systems. All interaction parameters are identical as in Table 2. (----) M_w 2180 ; $r_b=3.688$ $q_b=q_b'=8.399$, (—) M_w 2290 ; $r_b=3.697$ $q_b=q_b'=8.551$, (-·-·-) M_w 8000 ; $r_b=3.832$ $q_b=q_b'=9.363$.

계산에서 사용된 온도에 무관한 방향성 상호작용 에너지 조절 변수 ϕ_{11} , ϕ_{12} 는 수소 결합 에너지 범위에 들어가는 값을 갖는다. 이때 Table 1의 각 분자량에 대한 구조 변수와 에너지 조절 변수 값들로 보조결합 분배 함수를 구하여 UNIQUAC 모델의 에너지 변수 τ_{12} , τ_{21} 의 계산과정을 거치게 되며 온도에 따른 변화를 도시하면 Fig. 8과 같다. $(u_{ii}-u_{ij})/R$ 를 온도에 무관한 상수로 계산하는 원래 UNIQUAC 매개 변수는 온도의 단조증가와 단조 감소 함수이지만 보조 격자의 분배함수로부터 얻어진 UNIQUAC 매개 변수는 온도의 단조 함수가 아니라는 것을 알 수 있다.

블록 개념을 이용한 보조격자 용액(decorated-UNIQUAC)은 임의로 하나의 PEG 분자량에 대한

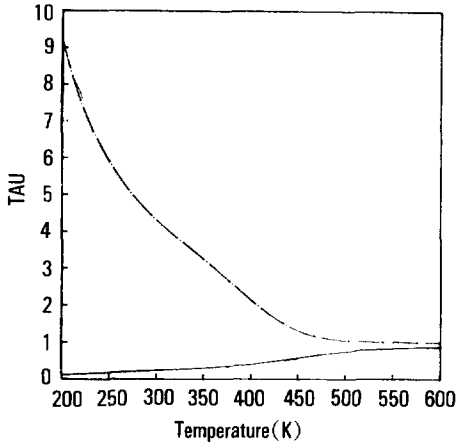


Fig. 8. The temperature dependence of τ_{12} (—), τ_{21} (--), for the decorated-UNIQUAC in PEG(2290)-water systems.

조절 변수 값들이 결정되면 다른 분자량의 PEG 수용액의 조절 변수값들을 새로 정하지 않아도 계산이 가능하다. 수정된 Flory-Huggins 모델들은 각 분자량에 따라 제각기 다른 조절 변수를 정해야 하지만 본 모델은 일정한 에너지 값을 갖기 때문이다.

결 론

보조 격자 용액(decorated-UNIQUAC) 모델에 고분자 혼합물과 같이 복잡한 분자 거동이 있는 계의 고리형 상태도를 계산하였다. 이 모델에서 요구되는 구조 변수는 재규격화 개념으로부터 유도되는 용매와 적절히 상호작용하는 고분자 사슬 중의 몇개의 분절에 국한해서 구한다. 이 분절의 수, 즉, 한 블록당 단량체 수 g 는 단량체의 구성에 대한 간단한 지수 법칙을 고분자 사슬의 유연성의 효과로 수정하여 구한다. 이때 계산된 g 로부터 구조 변수들의 값은 van der Waals의 체적과 표면적을 블록의 모양을 고려하여 결정된다. 이 모델의 가장 큰 장점은 특히 분자량만 다른 동일한 고분자 용액들의 상분리 현상들을 설명할 때, 한 분자량 용액에 대해 조절 변수들이 결정되면 나머지 다른 분자량의 용액에 대해서는 매개 변수를 따로 결정할 필요없이 상분리 현상을 설

명할 수 있었다는 점이다. PEG 분자량이 2180, 2290, 8000인 수용액들의 계산결과를 실제 실험값들과 비교한 결과 거의 일치함을 알 수 있었다.

사 용 기 호

- A_{wi} : van der Waals area of species i
- A_{ws} : van der Waals area of standard species, $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$
- a : effective length
- a^E : excess molar Helmholtz free energy, Kcal/mole
- a_i : activity of species i
- $E(\sigma, k)$: energy of configuration σ of molecule k
- f_i : fugacity of species i
- f_0 : fugacity at reference state
- g : number of monomer per blob
- g^E : excess molar Gibbs free energy, Kcal/mole
- $g(\sigma, k)$: degeneracy of the configuration σ of molecule k
- M_w : molecular weight
- N : degree of polymerization
- n_i : number of moles of species i
- Q_0 : renormalization constant
- Q_{ij} : primary bond partition function
- Q_{ikj} : partition function for decorated ghost molecule
- q_b : surface area parameter of blob
- q_i : surface area parameter of species i
- q_p : surface area parameter of polymer
- R : universal gas constant
- R_F : end-to-end distance
- r_i : size parameter of species i
- r_b : size parameter of blob
- r_p : size parameter of polymer
- S_i : surface area of species i
- T : temperature

- U_a : asymmetric contribution from nondirectional energies
- U_s : symmetric contribution from nondirectional energies
- U_{ij} : interaction energies between lattice sites
- V_{wi} : van der Waals volume of species i
- V_{ws} : van der Waals volume of standard species, $15.17 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- x_i : mole fraction of species i
- z : coordination number

그리이스 문자

- γ_i : activity coefficient of species i
- ϵ_{ij} : nondirectional energy
- ζ : fugacity ratio
- ξ : correlation length
- ϕ_i : volum fraction of species i
- Φ_{ij} : directional interactions
- ω_i : directionality of species i
- ω_i^* : directionality of 2nd directional contact point on species i
- σ : configurational variable of ghost molecules
- τ_{ij} : UNIQUAC parameter involving interaction energy
- φ : angle between two directional contact point at a molecule of species i

참 고 문 헌

1. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. de Avoedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd. Ed., Prentice-Hall Inc., 1986.
2. C. S. Lee, *Korean Chem. Ind. & Tech.*, **7**(4), 19 (1989).

3. R. Koningsveld, *Br. Polym. J.*, **7**, 435 (1975).
4. H. O. Lee, Y. -B. Ban and J. -D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **5**(2), 147 (1988).
5. G. N. Malcom and J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 921 (1957).
6. S. Saeki, N. Kuwahara, M. Natata and M. Kaneko, *Polymer*, **17**, 658 (1976).
7. J. Hirshfelder, D. Stevenson and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**, 896 (1937).
8. H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover and E. M. Eyring, "Statistical Mechanics and Dynamics", 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1982.
9. R. E. Goldenstein and J. S. Walker, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1492 (1983).
10. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, 1953.
11. D. Lhuillier and J. -P. Jorre, *Macromolecules*, **17**, 2652, (1984).
12. J. A. Barker, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1526 (1952).
13. J. A. Barker and W. Fock, *Discuss. Faraday Soc.*, **15**, 188 (1953).
14. K. G. Wilson, *Phys. Rev.*, **B4**, 3174 (1971).
15. K. G. Wilson, *Rev. Modern Phys.*, **47**, 733 (1975).
16. J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, **62**, 433 (1975).
17. G. R. Anderson and J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, **69**(5), 2082 (1978).
18. G. R. Anderson and J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5778 (1980).
19. Y. C. Kim and J. -D. Kim, *Fluid Phase Equilibria*, **41**, 339 (1988).
20. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE. J.*, **21**, 116 (1975).
21. Y. B. Ban, Y. C. Kim and J. -D. Kim, *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 331 (1989).
22. Y. B. Ban and J. -D. Kim, Chapter 28 in "Computer Simulation of Polymers", ed., R. J. Roe, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1991.
23. J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannik and C. Strazi-

lle, *J. Polymer Sci. : Symposium*, **42**, 981 (1973).
 24. P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press.
 25. L. Schafer and Jr. T. A. Witten, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2121 (1977).
 26. L. des Cloizeaux and I. Noda, *Macromolecules*, **15**, 1505 (1982).
 27. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed. John Wiley & Sons, Ind. 1989.
 28. A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Glasses", Sheel Development Co. 1968.
 29. K. O. Lee, Master Thesis, KAIST, Seoul, 1990.

Appendix A. Degenercies and Interaction Energies for the Construction of the Decorated Cell Partition Function Q_{ijk} Depending on the Configuration (σ) of a k-Ghost Molecule in the Decorated Cell.

k	σ	$g(k, \sigma)$	$E(k, \sigma)$
1	i	1	$\Phi_{ki} + \Phi_{kj} + \epsilon_{ki} + \epsilon_{kj}$
	ii	$\omega_1^* - 1$	$\Phi_{ki} + \epsilon_{ki} + \epsilon_{kj}$
	iii	$\omega_1^* - 1$	$\Phi_{ki} + \epsilon_{ki} + \epsilon_{ki}$
	iv	$\omega_1 \cdot \omega_1^*/2 - 2 \cdot (\omega_1^* - 1) - 1$	$\epsilon_{ki} + \epsilon_{kj}$
2	i	1	$\Phi_{ki} + \epsilon_{ki} + \epsilon_{kj}$
	ii	1	$\Phi_{kj} + \epsilon_{ki} + \epsilon_{kj}$
	iii	$\omega_2 - 1$	$\epsilon_{ki} + \epsilon_{kj}$

Appendix B. The Decorated Cell Partition Function, Q_{ijk} .

Q_{ijk}	$\Sigma g(k, \sigma) \cdot \exp(-E(k, \sigma)/RT)$
Q_{111}	$(\eta_1^2 + 2 \cdot (\omega_1^* - 1) \cdot \eta_1 + \omega_1 \cdot \omega_1^*/2 - 2 \cdot (\omega_1^* - 1) - 1) \cdot \eta_1^2$
Q_{112}	$(\eta_1 \cdot \eta_2 + (\omega_1^* - 1) \cdot (\eta_1 + \eta_2) + \omega_1 \cdot \omega_1^*/2 - 2 \cdot (\omega_1^* - 1) - 1) \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$
Q_{122}	$(\eta_2 + (\omega_2 - 1) + \eta_6) \cdot \eta_4 \cdot \eta_5$
Q_{212}	$(\eta_2^2 + 2 \cdot (\omega_1^* - 1) \cdot \eta_2 + \omega_1 \cdot \omega_1^*/2 - 2 \cdot (\omega_1^* - 1) - 1) \cdot \eta_2^2$
Q_{121}	$(2 \cdot \eta_2 + (\omega_2 - 1) - 1) \cdot \eta_5^2$
Q_{222}	$(2 \cdot \eta_6 + (\omega_2 - 1) - 1) \cdot \eta_4^2$

* $\eta_1 = \exp(-\Phi_{11}/RT)$ * $\eta_2 = \exp(-\Phi_{12}/RT)$
 * $\eta_3 = \exp(-\epsilon_{11}/RT)$ * $\eta_4 = \exp(-\epsilon_{22}/RT)$
 * $\eta_5 = \exp(-\epsilon_{12}/RT)$ * $\eta_6 = \exp(-\Phi_{22}/RT)$
 * $\omega_1^* = \omega_1 \sin \phi \sqrt{(\omega_1 \pi)/2}$