

액상 및 고상고분자물질의 상태식

류 종 하* · 김 종 식

계명대학교 화학공학과, *영남대학교 화학공학과

(1993년 2월 18일 접수)

The Equation of State for Liquid and Solid Polymers

Jong-Ha Rhew* and Jong-Shik Kim

Department of Chemical Engineering, Keimyung University

*Department of Chemical Engineering, Yeungnam Jr. College

(Received February 18, 1993)

요 약 : 자유공간 내에서 강체구처럼 진동하는 고분자 씨그먼트들의 점유체적에 대한 온도 및 압력의 영향은 무시될 수 있다는 가정에서 등온 체적탄성율을 표현하는 반 경험식을 얻었다. 이 등온 체적탄성율 $B_T = B_0[1 + B(T)P]^n$ 을 적분하여 다음과 같은 상태식을 얻었다.

$$\ln \frac{V}{V_0} = \frac{n[B(T, P) - 1]}{(n-1)[2G_T(0) + 5/3]}$$

여기서 B_0 는 $P=0$ 에서의 체적탄성율이고, n 은 $n \approx 1$ 정도의 상수이고, $B(T) = [2G_T(0) + 5/3] / (n B_0)$, $G_T(0)$ 는 $P=0$ 에서의 등온 Grüneisen 인자이고, $B(T, P) = (B_0/B_T)^{1/n}$ 이다. 유도된 상태식의 상수들은 지금까지 보고된 선형 polyethylene(LPE), polystyrene(PS), poly(orthomethylstyrene)(PoMS), poly(cyclohexyl methacrylate)(PCHMA), poly(methyl methacrylate)(PMMA), hexamethyldisiloxane(HMDS) 및 여러가지 분자량의 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)에 대한 비체적 측정치들을 이용 비선형 최소 자승법으로 구했다. 유도된 상태식으로 비체적치를 구해 문헌치, Tait의 상태식 및 Hartmann-Haque의 상태식으로부터 계산한 결과와 비교했다. 그리고 유도된 상태식을 이용하여 압축인자, 체적탄성율 및 Grüneisen 인자에 대한 온도 및 압력의 영향을 분석하고 문헌치들과 비교 검토했다.

Abstract : A semiempirical expression about isothermal bulk modulus, B_T , for polymers is obtained on the supposition that the effects of temperature and pressure on the occupied volume of a polymer segment are negligible and the segment vibrates like a hard sphere in the free space which surrounds it. The isothermal bulk modulus, $B_T = B_0[1 + B(T)P]^n$, is integrated to give an equation of state, which is given by

$$\ln \frac{V}{V_0} = \frac{n[B(T, P) - 1]}{(n-1)[2G_T(0) + 5/3]}$$

where B_0 is bulk modulus at $P=0$, n is a constant ($n \approx 1$), $B(T) = [2G_T(0) + 5/3] / (n B_0)$, $G_T(0)$ is

isothermal Grüneisen parameter at $P=0$ and $B(T, P) = (B_0/B_T)^{1/1/n}$. The parameters of the equation of state are determined by fitting this equation to the reported data about specific volume for linear polyethylene(LPE), polystyrene(PS), poly(orthomethylstyrene)(PoMS), poly(cyclohexyl methacrylate)(PCHMA), poly(methyl methacrylate)(PMMA), hexamethyldisiloxane(HMDS) and poly(dimethylsiloxane)(PDMS) of various molecular weight. For the above polymers, the predicted values of specific volume agree with the observed ones within the accuracy of measurements, and the results calculated from the equation of state are compared with those calculated from empirical Tait equation and semiempirical Hartmann-Haque equation. The effects of temperature and pressure on compressibility, bulk modulus, and Grüneisen parameter are discussed on the basis of equation of state.

서 론

본 연구에서는 “점유체적(고분자 segment들이 차지한 체적들의 합)에 대한 압력 변화 및 온도 변화의 영향은 자유체적들의 경우와 비교해서 무시할 수 있고, 구형의 segment들은 주위의 자유공간을 진동하고 있다”는 가정 하에서 구한 진동수로부터 Grüneisen 인자를 체적의 함수로 유도하고 이로부터 체적 탄성율과 $(\partial B_T / \partial P)_{P=0}$ 를 얻었으며, 고압의 경우 고상 및 액상의 고분자 물질에 사용할 수 있는 상태식을 전술한 체적탄성율을 적분하여 얻었다.

이 상태식을 linear polyethylene(LPE), polystyrene(PS), poly(orthomethylstyrene)(PoMS), poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(cyclohexyl methacrylate)(PCHMA), hexamethyldisiloxane(HMDS) 및 여러 분자량의 poly(dimethylsiloxane)(PDMS) 등에 대한 실험에서 구한 비체적치에 적용 비선형 최소자승법으로 상태식의 상수들을 구하고, 이들을 이용하여 비체적을 계산하여 전술한 실험치들과 비교했으며, Tait의 식과 Hartmann의 식으로부터 계산된 결과들과도 비교하여 유도된 상태식의 정확성을 검토했다. 그리고 이 상태식으로부터 계산 또는 설명될 수 있는 압축계수, Grüneisen 인자 등을 구하여 다른 연구자들의 측정값 또는 계산치들과도 비교 검토하였으며, 이들의 온도 및 압력에 대한 영향을 분석하였다.

P-V-T 관계.

비체적과 Grüneisen인자와의 관계 : 수개의 단량체(monomer) 또는 단위체(repeating unit)로 구성

된 가상의 구형 segment는 상당한 정도의 빈 공간을 포함하고 있으나 segment 내의 빈 공간들은 주위에 존재하는 자유공간들에 비해 온도 혹은 압력 변화에 의한 영향을 무시할 수 있고,^{1,2} 이 segment들이 강체구 처럼 주위의 자유공간 내에서 진동할 때 i번째 segment의 경우 진동거리를 ℓ_i , 공간 운동속도를 $C_i(T, P)$ 로 두면 진동수(ν_i)는 다음과 같다.^{3,4}

$$\nu_i \propto C_i(T, P) / \ell_i \quad (1)$$

segment들의 진동거리가 비슷하고 평균 진동거리(ℓ)가 segment 사이의 거리에 비해($\ell \leq a - \sigma$, $\ell_i \propto a - \sigma$)하고, 극히 큰 압력이 아닌 경우 공간 운동속도 $[C(T, P)]$ 에 대한 압력의 영향이 무시될 수 있는 것으로 가정하면 $C(T, P)$ 는 온도만의 함수 $[C(T)]$ 로 표시될 수 있으므로 식(1)에 표시된 ν_i 를 평균진동수(ν)로 표시하면 다음과 같다.

$$\ln \nu = -\ln(a - \sigma) \quad (2)$$

여기서 a 는 segment 사이의 평균거리이고 σ 는 segment들의 평균지름이다.

Barron⁵에 의하면 고분자물질에서 체적 증가는 segment 사이의 거리 증가에 기인하는데 비교적 구형에 가까운 segment들로 된 비결정성 고분자물질에서 체적(V)과 거리(a) 사이의 관계는 $\ln a \approx 1/3 \ln V$ 와 같고, 적분하여 정리하면 다음과 같다.

$$a = a_{00}(V/V_{00})^{1/3} \quad (3)$$

여기서 a_{00} 와 V_{00} 는 각각 $T=0K$, $P=0$ 에서의 segment 사이 평균거리 및 고분자물질의 체적이다. 식

(3)의 관계를 식(2)에 대입하면 진동수(ν)는 다음과 같이 표시된다.

$$d \ln \nu = -d \ln [a_{00}(V/V_0)^{1/3} - \sigma] \quad (4)$$

진동수의 체적에 관한 도함수로 표시되는 Grüneisen 인자(G)는

$$G \equiv -\partial \ln \nu / \partial \ln V \quad (5)$$

과 같이 정의되고, 식(4)를 식(5)에 대입하여 정온에서 미분하면 등온 Grüneisen 인자(G_T)와 체적 사이의 관계는 다음과 같이 유도된다.

$$G_T = \frac{1}{3} \frac{1}{1-R/V^{1/3}} \quad (6)$$

그리고 저압의 경우($P \rightarrow 0$)에는

$$G_T(0) = \frac{1}{3} \frac{1}{1-R/V_0^{1/3}} \quad (7)$$

과 같은 식으로 표현된다. 여기서 $R = (\sigma/a_{00})V_0^{1/3}$ [$\text{cm/g}^{1/3}$]이고, $G_T(0)$ 와 V_0 는 각각 저압에서의 Grüneisen 인자와 비체적이다.

체적탄성율과 Grüneisen 인자 사이의 관계 : 고분자 물질 속에서 음파의 전달속도(U_s)와 진동수(ν)사이에는

$$d \ln \nu = d \ln U_s$$

와 같은 관계^{6,7}가 있고, 이들을 식(5)에 대입하면 다음 식이 얻어진다.

$$G = -\left[\frac{\partial \ln U_s}{\partial \ln V} \right] \quad (8)$$

정압의 경우 식(8)의 Grüneisen 인자(G_p)는 다음과 같이 표시된다.

$$G_p = -\frac{1}{\alpha} \left[\frac{\partial \ln U_s}{\partial T} \right]_p \quad (9)$$

여기서 α 는 부피팽창율로 $\alpha \equiv (\partial \ln V / \partial T)_p$ 이다. Dugdale-MacDonald⁸에 의하면 음파의 속도(U_s)는 다음과 같다.

$$U_s \propto [(B_T - 2P/3)V]^{1/2} \quad (10)$$

식(10)을 식(9)에 대입하면 정압에서의 G_p 는 다음의 식(11)에서와 같다.

$$G_p = -\frac{1}{2} \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{(\partial B_T / \partial T)_p}{B_T - 2P/3} + \alpha \right\} \quad (11)$$

그리고 저압의 경우($P \rightarrow 0$) $B_T \gg 2P/3$ 이므로 식(11)은

$$G_p = -\frac{1}{2} \frac{1}{\alpha_0} \left\{ \left[\frac{\partial \ln B_T}{\partial T} \right]_{P=0} + \alpha_0 \right\} \quad (12)$$

과 같이 변형된다. 여기서 α_0 는 $P \rightarrow 0$ 에서의 부피팽창율이고, B_T 는 체적탄성율인데 다음과 같이 정의된다.

$$B_T \equiv -\frac{1}{(\partial \ln V / \partial P)_T} \quad (13)$$

그리고 정온에서의 Grüneisen 인자(G_T)는 식(8)을 변형하면

$$G_T = Br(\partial \ln U_s / \partial P)_T \quad (14)$$

과 같이 표시되고, 식(10)의 관계를 식(14)에 대입하면

$$G_T = \frac{1}{2} \left[\frac{(\partial B_T / \partial P)_T - 2/3}{1 - 2P/3B_T} - 1 \right] \quad (15)$$

와 같이 변형되고, 저압의 경우($P \rightarrow 0$)에는 $2P/3B_T \ll 1$ 이므로 Grüneisen 인자 $G_T(0)$ 는 다음의 식(16)에서와 같이 표시된다.

$$G_T(0) = 1/2 [(\partial B_T / \partial P)_{T,P=0} - 5/3] \quad (16)$$

저압에서의 체적탄성율 : Warfield-Hartmann⁹의 연구결과에 의하면 상압에서 음속(U_s)의 체적에 대한 미분으로 표시되는 Rao의 상수⁹ [$r \equiv (\partial \ln U_s / \partial \ln V)_{P=0}$]는 유기액체의 경우 3 정도의 값을 가지는 상수이고, 고분자 물질의 경우 T_g 전후에서 각각 다른 값을 갖는 상수이다. $P \rightarrow 0$ 에서 정압 Grüneisen 인자 $G_p(0)$ 는 Rao의 상수와 동일하므로 식(12)의 우변을

정리하여 다음과 같이 적분하면 저압에서의 체적탄성률 B_0 가 얻어진다.

$$-[2G_p(0) + 1] \int_0^T \alpha_0 dT = \int_{B_0}^{B_T} d \ln B_T \quad (17)$$

여기서 B_{00} 는 $T=0K$, $P=0$ 에서의 체적탄성률인데 상수이다. 식(17)을 적분한 결과는 다음과 같다.

$$B_0 = B_{01} V_0^{-[2G_p(0) + 1]} \quad (18)$$

여기서 V_{00} 는 $T=0K$, $P=0$ 에서의 비체적치이고, 상수 값을 지니는 B_{01} 은 다음과 같다.

$$B_{01} = B_{00} V_{00}^{2G_p(0) + 1}$$

고압에서의 체적탄성률 : 식(13)에 표시된 체적탄성률은 온도 T 에서 압력에 대해 다항식으로 표시하면¹⁰

$$B_T = B_0 \left(1 + \frac{b_1(T)}{B_0} P + \frac{b_2(T)}{B_0} P^2 + \dots \right) \quad (19)$$

와 같다. 여기서 $b_1(T)$, $b_2(T)$, $b_3(T)$ 등은 온도의 함수들인데 Asay-Lamberson-Guenter¹¹와 Ito-Maru¹²에 의하면 $b_1(T)/B_0$ 가 10^{-4} , $b_2(T)/B_0$ 가 10^{-9} 그리고 $b_3(T)/B_0$ 가 10^{-13} 정도의 크기를 지니고 있으므로 식(19)를 근사식으로 표시하면 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$B_T \approx B_0 [1 + B(T)P]^n \quad (20)$$

여기서 $B(T)$ 는 온도만의 함수로 표시되는데 $B(T) = b_1(T)/B_0 [\text{atm}^{-1}]$ 와 같고 n 는 크기 1 정도의 상수인데 물질에 따라 다른 값을 가진다. 식(20)의 B_T 를 정온에서 압력 P 에 관해 미분하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_T = n B_0 B(T) [1 + B(T)P]^{n-1} \quad (21)$$

저압($P \rightarrow 0$)의 경우 $B(T)P \ll 1$ 이므로 식(21)은 다음과 같이 표시되고,

$$\left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_{T, P \rightarrow 0} = n B_0 B(T) \quad (22)$$

식(16)을 정리하면 다음 식이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_{T, P \rightarrow 0} = 2 G_T(0) + \frac{5}{3} \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_{T, P \rightarrow 0} = \frac{2}{3} \frac{1}{1 - R/V_0^{1/3}} + \frac{5}{3} \quad (24)$$

그리고 식(22), (23) 및 (24)로 부터 식(20)에서 온도의 함수로 표시된 $B(T)$ 를 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} B(T) &= \frac{1}{n} \frac{1}{B_0} \left[2 G_T(0) + \frac{5}{3} \right] \\ &= \frac{1}{n} \frac{1}{B_0} \left[\frac{2/3}{1 - R/V_0^{1/3}} + \frac{5}{3} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

상태식 : 고압의 경우 상태식은 식(20)의 등온체적탄성률(B_T)을

$$\int_{V_0}^V d \ln V = - \frac{1}{B_0} \int_0^P \frac{dP}{[1 + B(T)P]^n} \quad (26)$$

과 같이 적분하면 고상 및 액상의 고분자물질에 적용 가능한 다음과 같은 상태식이 얻어진다.

$$\ln \left[\frac{V}{V_0} \right] = \frac{1}{B_0} \frac{1}{1 - n_0} \frac{1}{B(T)_0} \{ 1 - [1 + B(T)P]^{1-n} \}$$

그리고 위식에 식(25)의 관계를 대입하면

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{V}{V_0} \right] &= \frac{n}{n-1} \frac{B(T, P) - 1}{2 G_T(0) + 5/3} \\ &= \frac{n}{n-1} \frac{B(T, P) - 1}{2/[3(1 - R/V_0^{1/3})] + 5/3} \end{aligned} \quad (27)$$

과 같은 고압의 경우 고분자물질에 사용할 수 있는 상태식이 얻어지는데, 여기서 V 는 온도 T , 압력 P 에서의 비체적이고, 온도와 압력의 함수인 $B(T, P)$ 는 식(28)에서와 같이 온도와 압력의 함수로 표시된다.

$$B(T, P) = [B_0/B_T]^{1-1/n} \quad (28)$$

Table 1. Characteristic Parameters of Eq.(27) (for solid polymers)

	T_g^* (°C)	$B_{01}^{a)}$ ($\times 10^4$)	$G_p(0)^{b)}$	$R^c)$ ($\times 10$)	$n^{d)}$ ($\times 10$)	$\delta^e)$	$\Delta V_{av.}^f)$ ($\times 10^4$)
PS ^{g)}	91.85	2.4878	3.6644	9.1047	9.7850	1.58	1
PoMS ^{g)}	130.85	2.8146	5.7219	9.1997	9.7498	1.91	2
LPE ^{h)}	129.85**	6.5759	7.4876	9.3889	9.7253	2.05	15
PMMA ^{h)}	105	0.45736	5.6759	8.7485	8.5129	1.39	5
PCHMA ^{h)}	107	1.0341	6.5444	8.9871	7.6332	2.57	7

* : T_g = Glass transition temperature at zero pressure.
 ** : Melting temperature at zero pressure.
 a) : $B_{01} = B_{00} V_{00}^{2G_p(0)+1}$. b) : $G_p(0)$ = Rao's constant of Ref. (9).
 c) : $R = (\sigma/a_{00}) V_{00}^{1/3}$. d) : n is constant of Eq. (20).
 e) : Standard deviation (root mean square deviation), calculated from Eq. (27), [cm^3/g].
 f) : Average difference (data from Ref. (18)), [cm^3/g].
 g) : Data about specific volume from Ref. (13).
 h) : Data about specific volume from Ref. (14).

Table 2. Characteristic Parameters of Eq.(27) (for liquid polymers)*

	$B_{01}^{a)}$ ($\times 10^4$)	$G_p(0)^{b)}$	$R^c)$ ($\times 10$)	$n^{d)}$	$\delta^e)$	$\Delta V_{av.}^f)$ ($\times 10^4$)
PS ^{g)}	1.5117	2.6384	9.1708	1.2828	3.29	5
PoMS ^{g)}	1.7818	3.5979	9.3722	1.2865	2.13	5
LPE ^{h)}	3.2808	1.9878	9.9720	1.1047	3.19	5
PMMA ^{h)}	0.75978	2.8918	8.8170	1.0157	0.468	2
PCHMA ^{h)}	1.0380	3.3676	9.0370	1.1682	2.05	9

* : Polymers on this table have same T_g as those on Table 1.
 a) : $B_{01} = B_{00} V_{00}^{2G_p(0)+1}$. b) : $G_p(0)$ = Rao's constant of Ref. (9).
 c) : $R = (\sigma/a_{00}) V_{00}^{1/3}$. d) : n is constant of Eq. (20).
 e) : Standard deviation (root mean square deviation), calculated from Eq. (27), [cm^3/g].
 f) : Average difference [data from Ref. (23)], [cm^3/g].
 g) : Data about specific volume from Ref. (13).
 h) : Data about specific volume from Ref. (14).

결과 및 고찰

고압에서의 상태식. 고압에서의 상태식인 식(27)의 상수 [B_{01} , $G_p(0)$, n 및 R]들을 Simha,^{13,14} Prausnitz^{15,16} 및 Kubota-Ogino¹⁷의 고체 및 액체 상태의 고분자물질인 PS, PoMS, LPE, PMMA, PCHMA, HMDS, PDMS 등에 대한 비체적 측정치들로부터 비선형 최소자승법으로 구한 결과는 Table 1, 2 및 3에서와 같다.

고체 및 액체상태의 PS, PoMS, LPE, PMMA 및 PCHMA의 경우 Table 1의 제7열 및 Table 2의 제6열에 표시된 표준편차(δ)는 Simha^{13,14}의 비체적 측정치와 위에서 언급한 상수들을 식(27)에 대입하여

계산한 비체적치 사이의 표준편차이고, ΔV_{av} 는 비체적치 표현에서 대단히 정확한 것으로 알려진 Hartmann의 상태식으로부터 계산된 값들과 전술한 Simha의 측정치 사이의 평균오차이다.¹⁸

HMDS, PDMS, PDMS(R)와 PDMS(RK)의 경우에는 Prausnitz^{15,16}와 Kubota-Ogino¹⁷의 비체적 또는 상대체적(V/V_0)으로 표시된 실험치와 식(27)로부터 계산된 값들 사이의 표준편차들을 Table 3의 제7열에 표시했고, Tait의 식으로부터 계산된 값들과의 표준편차(δ_{Tait})^{15,16}들은 제8열에 표시했다. 이 경우 표준편차는 실험치와 계산치 모두 상대체적(V/V_0)으로 환산된 상태에서 계산된 값들이다. 그리고 Simha의 비체적 측정오차, PS, PoMS 등의 경우¹³

Table 3. Characteristic Parameters of Eq.(27)(for liquid polymers, HMDS and PDMS)

	M*	$\frac{B_{01}^a}{(\times 10^4)}$	$G_p(0)^b$	R ^{c)}	n ^{d)}	δ^e	
						$(\times 10^4)$	
HMDS ^{g)}	162.38	2.4517	2.3932	1.0030	1.1830	15.7	18
PDMS(1) ^{g)}	594	1.1727	2.3244	0.9567	0.9812	8.63	9.4
PDMS(2) ^{g)}	958	1.1686	2.3623	0.9498	1.0322	7.15	7.2
PDMS(3) ^{g)}	1540	1.0576	2.3271	0.9440	1.0668	6.16	6.5
PDMS(4) ^{g)}	4170	0.9949	2.1395	0.9356	1.0846	5.36	5.8
PDMS(5) ^{g)}	6560	0.9983	2.3568	0.9350	1.1262	5.50	5.9
PDMS(6) ^{g)}	7860	1.0001	2.2938	0.9298	1.1053	5.46	5.9
PDMS(RK) ^{h)}	—	1.0036	2.3590	0.9172	1.1118	2.09	
PDMS(R) ⁱ⁾	47200	1.0475	2.3310	0.9155	1.1239	5.86	6.2

* : M is number average molecular weight.
 a) : $B_{01} = B_{00}V_{00}^{2G_p(0)+1}$, b) : $G_p(0) = \text{Rao's constant of Ref. (9)}$
 c) : $R = (\sigma/a_{00})V_{00}^{1/3}$, d) : n is constant of Eq. (20).
 e) : Standard deviation(root mean square deviation), calculated in relative volume(V/V_0) from Eq. (27).
 f) : Standard deviation calculated in relative volume(V/V_0) from modified Tait equation.¹⁸
 g) : Data about specific volume from Ref. (16).
 h) : Data about specific volume from Ref. (17), $M_v = 5.1 \times 10^4$.
 i) : Data about specific volume from Ref. (15), $M_w = 166000$.

$\pm 2 \times 10^{-4}$, LPE, PMMA, PCHMA 등의 경우¹⁴ 0.1 % 및 HMDS, PDMS(1)~PDMS(6) 등의 경우 Prausnitz^{15,16}의 비체적 측정오차 0.08%를 고려할 때 식(27)은 비체적 표현에서 정확한 정도가 충분하다. PDMS의 경우 수평균분자량이 6000이상일 때는 분자량의 증가가 밀도에 주는 영향을 무시할 수 있기 때문에¹⁶ 비체적치들이 환산값으로 표시된 PDMS(R)[$M_n = 47200$]와 PDMS(RK)[$M_v = 5.1 \times 10^4$]는 상압에서의 비체적치(V_0)에서 Flory¹⁹의 PDMS[$M_v = \sim 10^5$]에 대한 측정치와 비슷한 값을 가질 것으로 가정하여 Flory¹⁹의 측정치들을 이용하여 식(27)로부터 PDMS(R)와 PDMS(RK)의 상대체적(V/V_0)을 계산했다.

HMDS, PDMS(1)~PDMS(6) 및 PDMS(R) 등에 대해서 식(27)를 사용한 경우의 표준편차와 Prausnitz^{15,16}가 수정 Tait 식을 이용한 경우의 표준편차를 Table 3의 제7열 및 8열에서 비교했는데 전술한 고분자 물질들에 대해 식(27)로부터 계산된 결과들이 우수하다.

등온압축계수. 등온압축계수(β_T)는 식(20)의 등온체적탄성율(B_T)의 역수로 표시되고 정온에서 압력에 관한 미분은

$$\left\{ \frac{\partial \ln \beta_T}{\partial P} \right\}_T = - \frac{n B(T)}{[1 + B(T)P]^n}$$

과 같은데 이는 Nakafuku,²⁰ Boyer,²¹ Wood,²² Hartmann-Haque²³ 등의 연구결과들에서 처럼 β_T 가 압력 증가에 대해 감소함을 의미한다. 그러나 체적탄성율은 전술한 문헌들에 의하면 압력에 대해 일차함수로 표시되는데 PMMA, PE 및 유기액체들(n-nonane, n-heptadecene 등)에 대한 고압에서 측정된 P-V-T data^{11,12,24}의 분석결과에 의하면 B_T 는 압력에 대해 일차함수로 표시되지 않는다. 전술한 실험 data의 분석에 의하면 4~5 kbar 부근의 압력에서 $(\partial^2 B_T / \partial P^2)_{T,P=0}$ 가 음(-)의 값을 갖고 있는데 이는 식(20)의 지수 n의 값이 Table 1의 제6열에 표시된 것처럼 $n < 1$ 임을 의미한다.

그리고 Tait의 상태식에서 인자 C^* 및 C가 Jain-Simha²⁵의 최근 연구결과에 의하면 온도 및 압력의 함수로 표시되는데 이는 체적탄성율(B_T)가 압력에 대해 일차함수로 표시되지 않음을 의미하고, Table 1, 2 및 3에서 표시된 것 처럼 고압에서의 고분자물질에 대해서는 식(20)의 지수 n의 값이 $n \neq 1$ 임을 의미한다. 저압의 경우 등온압축계수(β_0)는 체적탄

성율(B_0)의 역수로 표시되므로 식(18)에서와 같이 비체적(V_0)의 함수로 표시된다. 체적탄성율(B_0)에 대한 온도의 영향은 다음과 같이 표시되는데

$$\frac{d \ln B_0}{dT} = -[2G_0(0) + 1]\alpha_0$$

$G_p(0) > 0$ 이고 $\alpha_0 > 0$ 이므로 상압에서의 체적탄성율(B_0)은 온도 증가에 대해 감소하며, 압축율(β_0)은 온도증가에 대해 증가한다. 이는 Shih-Flory¹⁹가 PDMS에 대한 실험에서 얻은 결과와 동일하다.

Grüneisen 인자(G). 식(5)에서 처럼 정의된 Grüneisen 인자는 지금까지 연구된 많은 측정법이나 계산 방법에 따라 값의 차이가 있는 물성치들 중의 하나이다. 식(6)에서와 같이 유도된 등온 Grüneisen 인자(G_T)를 압력에 관해 미분하면

$$\left[\frac{\partial G_T}{\partial P} \right]_T = \frac{R G_T^2}{V^{1/3} B_T}$$

와 같이되므로 Grüneisen 인자 G_T 는 압력에 따라 증가한다. 이 결과는 Wu^{26,27}와 Leut-Grossmann³⁰이 PE에 대해 측정된 결과와 동일하다. 그리고 G_T 를 온도에 관해 미분하면 다음과 같으므로

$$\left[\frac{\partial G_T}{\partial T} \right]_P = -\frac{R \alpha G_T^2}{V^{1/3}}$$

G_T 는 온도 증가에 따라 감소한다. 이 결과는 Barker,²⁸ Wu-Jura-Shen,²⁶ Broadhurst-Mopsik,²⁹ Leut-Grossmann,³⁰ Gilmour-Trainor-Haward³¹ 등의 연구결과와 동일하다.

상압의 경우 등온 Grüneisen 인자 [$G_T(0)$]는 식(7)과 같이 표시되고 $G_T(0)$ 에 대한 온도의 영향은 앞의 경우에서 처럼 [$\partial G_T(0)/\partial T$] < 0이다.

Warfield³²가 25°C에서 고체상태의 PS, LPE, PMMA 등에 대해서 계산한 $G_T(0)$ 의 값은 각각 4.4, 6.4, 4.0인데 식(7)로 부터 계산된 값들은 각각 4.34, 4.91, 4.46이다. 이들 계산치들 사이에 약간의 차이가 있는 것은 Grüneisen 인자는 고분자물질 속에 포함된 자유체적의 밀도와 결정성(crystallinity)

등의 영향을 크게 받기 때문으로 여겨진다.

그리고 비교적 낮은 압력의 경우 등압 Grüneisen 인자(G_p)는 식(11)에서 처럼 표시되고, 상압의 경우 등압 Grüneisen 인자는 식(12)에서와 같이 표현된다. Rao의 상수⁹[$r \equiv -(\partial \ln U_s / \partial \ln V)_p = 0$]에 식(10)의 음파의 속도와 B_T 사이의 관계를 대입하여 정리하면 Rao의 상수(r)와 $G_p(0)$ 는 동일한데, $G_p(0)$ 의 값을 고상 및 액상의 PS, PoMS, LPE, PMMA, PCHMA와 액상의 HMDS, PDMS(1)~PDMS(6), PDMS(RK), PDMS(R) 등의 P-V-T data로 부터 구한 값들은 Table 1, 2 및 3에서 표시된 결과와 같은데, 이들의 고체 및 액체상태에서의 값들을 비교하면 고체상태에서의 값들이 크다.

이는 polyethylene oxide 및 고밀도 polyethylene에 대한 Warfield-Hartmann⁹의 연구결과인 " $r_{(solid)} \neq r_{(melt)}$ 또는 $r_{(solid)} > r_{(melt)}$ "와 같은 내용이다.

참 고 문 헌

1. B. M. Martin, S. S. Rogers and L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.*, **20**, 579 (1956).
2. I. C. Sanchez, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4204 (1974).
3. J. K. Horrocks and E. McLaughlin, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1709 (1963).
4. I. Kamal and E. McLaughlin, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 809 (1964).
5. R. M. Barron, T. H. K. Barron, P. M. Mummery and M. Sharkey, *Can. J. Chem.*, **66**, 718 (1988).
6. M. A. Goodman and S. C. Whittenburg, *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 350 (1983).
7. M. A. Goodman and S. C. Whittenburg, *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 125 (1984).
8. J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald, *Phys. Rev.*, **89**, 832 (1953).
9. R. W. Warfield and B. Hartmann, *J. Appl. Phys.*, **44**, 708 (1973).
10. F. I. Mopsik, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2559 (1969).
11. J. R. Asay, D. L. Lamberson and A. H. Guenther, *J. Appl. Phys.*, **40**, 1768 (1969).
12. T. Ito and H. Marui, *Polymer J.*, **2**, 768 (1971).
13. A. Quach and R. Simha, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4592 (1971).
14. O. Olabishi and R. Simha, *Macromolecules*, **8**, 206

- (1975).
15. S. Beret and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **8**, 536 (1975).
 16. R. N. Lichtenthaler, D. D. Liu and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **11**, 192 (1978).
 17. K. Kubota and K. Ogino, *Macromolecules*, **11**, 514 (1978).
 18. B. Hartmann and M. A. Haque, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2831 (1985).
 19. H. Shih and P. J. Flory, *Macromolecules*, **5**, 758 (1972).
 20. C. Nakafuku, *Polymer*, **19**, 149 (1978).
 21. R. F. Boyer, *Macromolecules*, **14**, 376 (1981).
 22. L. A. Wood, *Polym. Lett.*, **2**, 703 (1964).
 23. B. Hartmann and M. A. Haque, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1553 (1985).
 24. W. Brostow, T. Grindley and M. A. Macip, *Mater. Chem. Phys.*, **12**, 37 (1985).
 25. R. K. Jain and R. Simha, *Macromolecules*, **22**, 464 (1989).
 26. C. K. Wu, G. Jura and M. Shen, *J. Appl. Phys.*, **3**, 4348 (1972).
 27. C. K. Wu, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **13**, 387 (1975).
 28. R. E. Barker, Jr., *J. Appl. Phys.*, **38**, 4234 (1967).
 29. M. Shen, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 995 (1979).
 30. U. Leute and H. P. Grossmann, *Polymer*, **22**, 1335 (1981).
 31. I. Gilmour, A. Trainor and R. N. Haward, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1291 (1978).
 32. R. W. Warfield, *Makromole. Chem.*, **75**, 3285 (1974).