

Solution Thermodynamics

- Thesis and Phase Separation

1999. 7. 29. Hongkong

1. 용액의 종류

2. Thermodynamics of Mixing

2.1. Partial molar quantity

2.2. 이상 용액

2.3. Flory-Huggins Theory

2.4. Interaction Parameter

2.5. Solubility Parameter

2.6. Flory-Huggins Theory의 성질

3. Equation of State

3.1. 순수고분자의 상태 방정식

3.2. 두가지 고분자 혼합물의 상태 방정식

3.3. 상태 방정식의 성질

4. Phase Separation

4.1. Solution of Amorphous Polymer

4.2. Solution of Crystalline Polymer

4.3. Phase Separation의 Mechanism

1. 용액의 종류

1.1. 이상용액 (ideal solution)

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$\Delta S_{mix} = \Delta S_{mix}^{comb}$ (ideal combinatorial entropy : 같은 크기의 2가지 종류의 solid sphere를 섞을 때의 entropy)

1.2. Athermal solution

$$\Delta H_{mix} = 0 \quad \Delta S_{mix} > \Delta S_{mix}^{comb}$$

1.3. 정규용액 (regular solution)

$$\Delta H_{mix} \neq 0 \quad \Delta S_{mix} = \Delta S_{mix}^{comb}$$

1.4. 비정규용액 (irregular solution or real solution)

$$\Delta H_{mix} \neq 0 \quad \Delta S_{mix} = \Delta S_{mix}^{comb}(ideal) + \Delta S^E(excess)$$

1.5. Theta solution : theta temp.에서 이상용액처럼 거동

2. Thermodynamics of Mixing

2.1. Partial molar quantity (부분몰양)

혼합물의 조성이 변화하면서 분자들의 환경이 변화한다. 이에 따라 열역학적 성질(E, S, V...)이 변화하게 된다.

$$Y_i = \left(\frac{\delta Y}{\delta n_i} \right)_{P, T, n'}$$

Y : 계의 특정 열역학 함수

n_i : I 성분의 molar quantity

n' : I 성분 이외의 성분은 일정

만약 i, j 두 성분이 있다면

$$dY = Y_i dn_i + Y_j dn_j \quad (dY = \sum Y_i dn_i)$$

$$Y = Y_i n_i + n_j Y_j \quad (Y = \int dY + \sum Y_i n_i)$$

★ Gibbs-Duhem equation

$$G = n_i \mu_i + n_j \mu_j$$

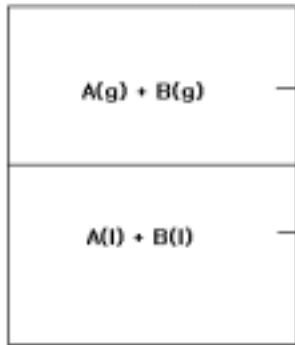
$$dG = \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + n_i d\mu_i + n_j d\mu_j \quad \text{and} \quad dG = \mu_i dn_i + \mu_j dn_j$$

$$\rightarrow n_i d\mu_i + n_j d\mu_j = 0$$

$\sum n_i d\mu_i = 0$ (chemical potential은 서로 독립적으로 변할 수 없음. 2성분에서 어느 하나가 증가하면 다른 성분은 감소함)

2.2. 이상용액 (ideal solution)

2.2.1. 한 성분에 대해서



① pure liquid A \leftrightarrow pure gas A 의 경우
(순수용매와 용매의 vapor가 평형상태에 있을 경우)

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P^*}{P^\ominus} \right)$$

* : pure

\ominus : standard

② solution liquid A \leftrightarrow gas A의 경우 (용액 속의 용매와 vapor가 평형상태에 있을 경우)

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^\ominus} \right)$$

P_A : 용액 속에서의 A의 증기압

①②로부터

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right) \quad (\text{from Raoult's Law } P_A = x_A P_A^*)$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$$

2.2.2. Mixture of A and B

조건 : 두 종류의 분자의 크기는 같다.

두 분자간의 interaction energy 는 같다.

before mixing : $G_i = n_A \mu_A^*(l) + n_B \mu_B^*(l)$

after mixing : $G_f = n_A \{ \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \} + n_B \{ \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \}$

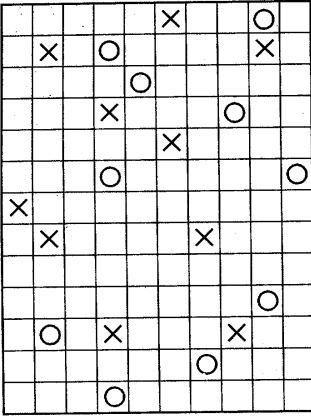
$$\rightarrow \Delta G_{mix} = nRT \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}$$

$$\Delta H_{mix} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{mix}}{T} \right) \right)_P = 0$$

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\Delta S_{mix} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{P, n'} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

★ 통계 열역학적 접근 (lattice model)



$$S = k \ln \Omega$$

(Ω : number of distinguishable microscopic state)

$$\Delta S_{mix} = k \ln \Omega_{AB} - k \ln (\Omega_{AA} + \Omega_{BB}) = k \ln \left(\frac{\Omega_{AA}}{\Omega_{AA} \Omega_{BB}} \right)$$

n_A, n_B : 성분 A, B의 분자의 개수

$n_A + n_B$: 격자의 총수

$$\Omega_{AA} = \Omega_{BB} = 1$$

$$\Omega_{AB} = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= k \ln \left[\frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} \right] \quad (\text{using Sterling's approximation } \ln Y! = Y \ln Y) \\ &= -k (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \\ &= -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

★ Excess function

Y(real system) - Y(ideal system)

$$\Delta G^E = \Delta G_{mix}(actual) - \Delta G_{mix}(ideal)$$

$$\Delta S^E = \Delta S_{mix}(actual) - \Delta S_{mix}(ideal)$$

$$\Delta H^E = \Delta H_{mix}(actual)$$

$$\Delta V^E = \Delta V_{mix}(actual)$$

2.3. Flory-Huggins Theory

modified lattice theory

- ① 용매분자와 고분자의 크기차이가 있음.
- ② 용매 분자와 고분자간의 interaction energy가 틀림.

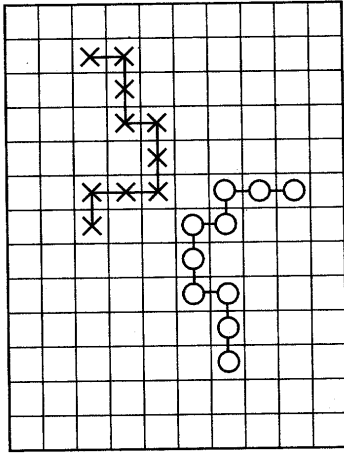
2.3.1. Entropy of Mixing ΔS_{mix}

고분자 용액에서 용매와 고분자의 mixing에 의한 entropy는 combinatorial entropy(S_{comb})와 disorientation entropy ($S_{comb,o}$)의 차이에 의해 구해진다.

$$\Delta S_{mix} = S_{comb} - S_{comb,o}$$

combinatorial entropy는 일정 격자 내에 고분자와 용매를 배열할 수 있는 구분되어지는 가지수에 의해 계산되어진다. 이런 의미에서 'configurational entropy'라고도 한다.

이러한 combinatorial entropy내에는 고분자만 또는 용매만 존재할 경우의 배열 방법도 포함되어 계산되어진다. 이러한 entropy 부분은 disorientation entropy 부분으로서 고분자 용액에서의 mixing에 의한 entropy를 계산하기 위해서는 combinatorial entropy에서 빼주어야 한다.



n_A : 용매 분자의 수
 n_B : 고분자의 수 (DP = x)
 $n = n_A + n_B$: lattice의 총 개수 (total number of lattice site)

$$\Delta S_{mix} = k \ln \Omega_{AB} - k (\ln \Omega_{AA} + \ln \Omega_{BB}) = k \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_{BB}} \right)$$

고분자 사슬을 lattice에 넣을 때

1번째 고분자에서 : 1st segment가 들어갈 경우의 수 n
 2nd segment가 들어갈 경우의 수 z (coordination number)
 3rd segment가 들어갈 경우의 수 $z-1$
 ,
 ,
 xth segment가 들어갈 경우의 수 $z-1$
 → number of different arrangement $\nu_1 = n z (z-1)^{x-2}$

만일 i 개의 고분자가 채워져 있고 $i+1$ 번째 고분자가 채워질 경우

$i+1$ 번째 고분자에서 : 1st segment가 들어갈 경우의 수 $n - xi$
 2nd segment가 들어갈 경우의 수 $z \frac{(n-xi-1)}{n} \simeq z \frac{(n-xi)}{n}$
 3rd segment가 들어갈 경우의 수 $(z-1) \frac{(n-xi-2)}{n} \simeq (z-1) \frac{(n-xi)}{n}$
 ,
 ,
 x th segment가 들어갈 경우의 수 $(z-1) \frac{(n-xi-(x-1))}{n} \simeq (z-1) \frac{(n-xi)}{n}$

$$\rightarrow \nu_{i+1} = (n-xi) z \frac{(n-xi)}{n} \left[(z-1) \frac{(n-xi)}{n} \right]^{x-2} = z(z-1)^{x-2} \cdot n \cdot \left(\frac{n-xi}{n} \right)^x$$

$$\rightarrow \nu_i = z(z-1)^{x-2} \cdot n \cdot \left(\frac{n-x(i-1)}{n} \right)^x$$

$$\Omega = \frac{1}{n_B!} \prod \nu_i \quad (\text{구분 가능한 배열만을 count해야함.})$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{1}{n_B!} \prod \nu_i \right) = k \ln \left[\frac{1}{n_B!} z^{n_B} (z-1)^{n_B(x-2)} n^{n_B(1-x)} \prod (n-x(i-1))^x \right]$$

$$\prod (n-x(i-1))^x = x^{x n_B} \prod \left(\frac{n}{x} + 1 - i \right)^x = x^{x n_B} \left(\frac{(n/x)!}{(n/x - n_B)!} \right)^x$$

Stirling's approximation을 사용하면,

$$S = k[-n_B \ln n_B + n_B + n_B \ln z + n_B(x-2) \ln(z-1) \\ + n_B \ln n + n_A \ln n - n - n_A \ln n_A + n_A]$$

$$S_A (n_B=0, n=n_A)$$

$$S_B (n_A=0, n=xn_B)$$

$$\Delta S_{mix} = S_{comb} - S_{comb,o} = S - (S_A + S_B) \\ = -k[n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B]$$

$$n_A = \Phi_A n, \quad n_B = \Phi_B n/x$$

$$\Delta S_{mix,m} \text{ (entropy of mixing per mole of lattice site)}$$

$$= \frac{\Delta S_{mix}}{nN_A} = -R \left(\Phi_A \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x} \ln \Phi_B \right)$$

2.3.2. Enthalpy of mixing ΔH_{mix}

분자 A와 B간의 교환에너지 $\Delta \epsilon$ 과 A-B 쌍의 수 n_{AB} 로부터 계산됨.

$$\Delta H_{mix} = n_{AB} \Delta \epsilon = n \Phi_A \Phi_B z \Delta \epsilon$$

★ polymer-solution interaction parameter χ (교환에너지와 z의 곱을 thermal energy kT로 나눈 값) :
Flory-Huggins interaction parameter

$$\chi \equiv z \frac{\Delta \epsilon}{kT} = \frac{\Delta H_{mix}}{n \Phi_A \Phi_B kT}$$

따라서 $\Delta H_{mix,m}$ (mixing enthalpy per mole lattice site) = $\frac{\Delta H_{mix}}{nN_A} = RT \Phi_A \Phi_B \chi$

2.3.3. Gibbs energy of mixing

$$\Delta G_{mix,m} = \Delta H_{mix,m} - T \Delta S_{mix,m} \\ = RT \left[\Phi_A \Phi_B \chi + \Phi_A \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x} \ln \Phi_B \right]$$

2.4. Polymer-solvent interaction parameter χ

- ① solvent의 고분자에 대한 열역학적인 친화도를 나타내는 parameter (by Flory-Huggins)
- ② apolar(or weakly polar) polymer가 apolar(or weakly polar) solvent에 있을 때 농도에 아주 약하게 의존한다.

χ 의 농도 의존성은 다음과 같이 표현된다.

$$\chi = \chi_0 + K \Phi_B + K' \Phi_B^2 \quad (K, K' : \text{일정 온도에서 주어진 고분자-용매 system에 대한 상수})$$

K와 K'의 부호에 따라 χ 의 농도 의존성이 결정된다.

- ③ χ 는 온도에 의존하는 dimensionless quantity 이다.

실험적으로 χ 는 온도에 대해 $\chi = \chi_\infty + \frac{K_T}{T}$ 와 같이 의존한다.

χ 는 entropic part를 포함하여야 한다. 따라서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\chi \equiv z \frac{\Delta \epsilon}{kT} = \chi_H \text{ (enthalpy part)} + \chi_S \text{ (entropy part)}$$

combinatorial nature non-combinatorial nature
(고분자 segment의 배열에 의존하기 때문)

2.5. Solubility parameters

: 낮은 분자량의 용매 내에서 amorphous polymer의 solubility를 추정함에 있어서 잘 적용된다. 그러나 결정성 고분자에는 잘 적용되지 않는다.

2.5.1. cohesion energy density γ

용매분자는 분자간의 힘(dispersion force, dipole-dipole interaction, hydrogen bond)에 의해 붙들려 있으며, 이 힘에 의해 형성되는 에너지를 cohesion energy(ϵ_{AA})라 한다. ϵ_{AA} 의 격자 내에서의 단위 부피에 대한 양을 cohesion energy density라 한다.

$$\gamma_A = \frac{z(\epsilon_{AA}/2)}{V_{A,mol}} = \frac{N_A z \epsilon_{AA}}{2V_{A,m}} = \delta_A^2 \quad (V_{A,m} = N_A V_{A,mol})$$

solubility parameter $\delta_A = \sqrt{\gamma_A}$

2.5.2. Interchange energy

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_{AA} \epsilon_{BB})^{1/2}$$

$$\epsilon_{AA} = \left(\frac{2V_{A,m}}{N_A z} \right) \delta_A^2 = K \delta_A^2$$

$$\epsilon_{BB} = K \delta_B^2 \quad (\text{if } V_{A,m} = V_{B,m}, \text{ same number of neighbors})$$

$$\frac{\Delta \epsilon}{K} = - \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{2}$$

$$\Delta H_{mix} \sim - \Delta \epsilon \geq 0$$

용매간의 상호작용력과 고분자간의 상호작용력의 차이가 클수록 mixing enthalpy는 증가하게 되며, Gibbs energy의 증가를 초래하게 된다.

for identical interaction $\Delta \epsilon = 0 \rightarrow \Delta H_{mix} = 0$ (athermal mixing)

$$\Delta G_{mix} < 0$$

solubility parameter와 χ 의 관계

$$\chi = \frac{V_A (\delta_A - \delta_B)^2}{RT}$$

2.5.3. Solubility parameter(δ_A, δ_B)의 측정

① δ_A : molar vaporization energy로부터 계산 가능함.

$$E_{A,m} = V_{A,m} \delta_A^2 = \frac{N_A z \epsilon_{AA}}{2}$$

② δ_B : 직접적으로 측정 불가능함.

방법 : 낮은 분자량의 model compound로부터 추정.

soluble polymer의 intrinsic viscosity로부터 추정.

unsoluble polymer(cross-linked polymer)의 degree of swelling Q로부터 추정.

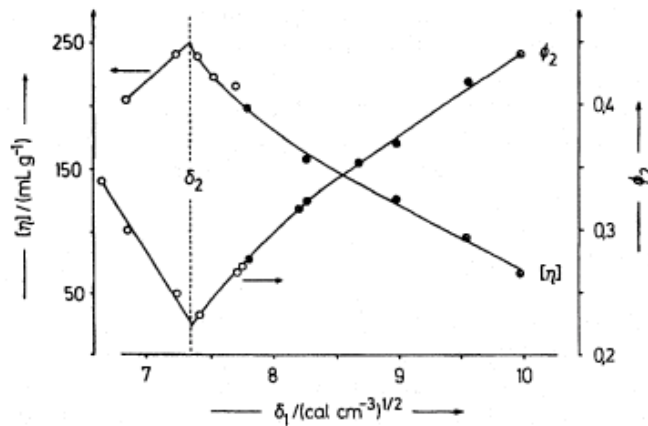
polymer-solvent interaction 이 증가할수록

→ 고분자 사슬의 팽창 정도 증가

→ $[\eta] \uparrow$, $Q \uparrow$

δ_B : soluble polymer의 경우 $[\eta]$ 가 최대인 point ($[\eta] = f(\delta_A)$)에서 결정됨

cross-linked polymer의 경우 Φ_B 가 최소가 되는 point ($\Phi_B = f(\delta_A)$)에서 결정됨 (swelling이 잘 될수록 고분자의 volume fraction은 감소한다.)



Intrinsic viscosities $[\eta]$ of a natural rubber and volume fractions ϕ_2 of swollen gels of the same but cross-linked polymer as a function of the solubility parameters δ_1 of aliphatic hydrocarbons (○), esters (●) and ketones (⊙). Data of [1].

2.6. Flory-Huggins Theory의 성질

Flory-Huggins Theory로부터 구한 열역학적 변수들은 다음과 같다.

$$\Delta S_m = \frac{\Delta S_{mix}}{nN_A} = -R \left(\Phi_A \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x} \ln \Phi_B \right)$$

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H_{mix}}{nN_A} = RT \Phi_A \Phi_B \chi$$

$$\Delta G_{mix,m} = \Delta H_{mix,m} - T \Delta S_{mix,m} = RT \left[\Phi_A \Phi_B \chi + \Phi_A \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x} \ln \Phi_B \right]$$

$$\chi = \frac{V_A (\delta_A - \delta_B)^2}{RT}$$

상호작용인자 χ 의 값이 작을수록 좀더 용해성이 높아짐을 알 수 있다. 온도를 낮추면 상호작용인자의 값이 커지므로 용해도가 떨어지게 됨을 예측할 수 있다.

Flory-Huggins Theory는 Polymer solution의 특성을 정성적으로 묘사할 수 있다는데 큰 의미가 있다. 그러나 다음과 같은 문제점을 가지고 있다.

- 희박 용액에 맞지 않는다. : 희박용액에서는 혼합엔트로피의 유도과정에서 적용되었던 완전 무질서한 배열을 가정할 수 없기 때문.
- 고분자 용액에서 polymer-solvent 간의 specific interaction을 무시함.
고분자-고분자간의 association을 무시함.
→ $\Delta V_{mix}=0$
- polymer-solvent interaction parameter χ : 농도에 의존하는 parameter임.

2.6.1. Flory-Huggins Theory의 약점과 개량

- ① entropy와 enthalpy의 유도과정은 매우 큰 차이점을 가지고 있다. enthalpy항을 유도할 때 entropy항과는 무관하게 계에 참여하고 있는 분자들 간의 상호작용력에만 의존하는 것으로 표현되었다. 하지만 분자들 간의 상호작용력이 존재하면 각 성분 분자들의 공간적인 배열에도 영향이 있을 수밖에 없게 된다. 따라서 상호작용인자를 $\chi = \chi_H$ (enthalpy part)+ χ_S (entropy part)와 같이 나누어 생각하는 방법을 제안하였다. enthalpy part는 용해도 상수와 관계식으로 표시되는 값이며, entropy part는 많은 경우에 거의 일정한 0.3정도의 값을 갖는다고 알려져 있으나, 0으로부터 2.5 혹은 그 이상의 값도 가능하다.
- ② 상호작용인자가 농도 혹은 분자량의 의존성을 감안하지 못하였다.

이를 보완하기 위하여 Tompa와 Orofino는 실험결과로부터 $\chi = \chi_0 + K\Phi_B + K'\Phi_B^2$ 와 같은 식을 제안하였다.

농도 의존성과 온도 의존성을 보완하기 위해 Koningsveld는 g-parameter는 이용한 방법을 제안하였다.

$$g = \sum_{k=0} g_k \Phi^k \quad : k=0,1,2,3,4,\dots$$

$$g_k = g_{k,1} + \frac{g_{k,2}}{T} + g_{k,3} T + g_{k,4} \ln T$$

$$\chi = \sum_{k=0} (k+1)(g_k - g_{k-1})$$

- ③ entropy 항의 유도결과는 단지 부피분율의 함수이므로 0에 가까워질 수는 있으나 음의 값을 가질 수 없게 된다. 그러므로 UCST 현상은 보일 수 있지만 LCST 현상은 예측될 수 없다. 이를 수학적으로 설명하기 위해 또다른 이론이 필요하게 된다.

3. Equation of state

- 물질의 상태를 실험적으로 결정할 수 있는 적절한 열역학적 변수의 함수로서 나타낼 수 있는 수학적 표현을 의미함.
- Flory, Eichinger, Parrerson, Robard, Sanchez, Lacombe 등
- 용액의 물성을 용액내 포함되어있는 순수 성분들의 상태방정식적 물성으로 표현하려고 시도하였음.
- 장점 : 혼합물 내에서의 각각의 구성성분들의 구조적 특성이 수식에 포함됨.
단점 : Flory-Huggins 이론에 비해 식이 복잡하고 각 변수들의 물리적 의미가 뚜렷하지 못함.

3.1. 순수 고분자의 상태 방정식

모든 열역학적 변수를 partition function Z로 표현.

순수 물질에 대한 partition function Z는 Helmholtz free energy(Gibbs free energy)와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$A(G) = -kT \ln Z$$

$$Z = \Omega \exp(-E_0/kT)$$

Ω : 주어진 부피 V안에 E라는 평균 분자간 에너지(mean intermolecular energy)를 갖는 N개의 입자가 지나는 partition function

★ Ω 의 유도

① 단분자의 1차원 상황 :

총길이 L이라는 공간에 l^* 라는 길이를 갖는 N개를 늘어놓는 방법을 생각할 때

평균적으로 입자 1개당 허용된 공간은 $L/N=l$ 이며, $l-l^*$ 는 입자 1개당 허용된 자유길이(free length)라고 볼 수 있다. 이와 같은 상황에서

$$\Omega = [(l-l^*)e]^N \quad (e: \text{communal entropy}) \text{와 같이 표현된다.}$$

② 단분자의 3차원 상황 :

1차원의 길이 항을 부피 항으로 고치면 됨.

$$\Omega = [\gamma^{1/3}(\nu^{1/3} - \nu^{*1/3})e]^{3N}$$

γ : l^3/ν^* 에 해당하는 입자의 형태를 규정짓는 geometrical factor

ν : 주어진 계에서 입자 한 개당 허용되는 평균 부피 (V(계의 부피)/N(입자의 개수))

ν^* : 입자 한 개당의 정확한 부피 (hard-core volume)

③ 고분자의 3차원 상황 :

입자 1개가 x 개의 segment로 이루어져 있다고 생각하면,

$$\nu \rightarrow V/xN$$

$3N \rightarrow 3Nxc$ ($c \leq 1$) : 계에 포함된 Nx개의 segment들이 완전히 독립적이지 않고 그 일부는 서로 연결되어 있어야 하므로 c라는 율만큼 적게 감안해 주어야 하기 때문.

$$\Omega = [\gamma^{1/3}(\nu^{1/3} - \nu^{*1/3})e]^{3Nxc}$$

★ Flory : Hildebrand와 Frank의 제안에 따라 E_0 를 부피에 반비례한다는 관계를 씀.

$$E_0 = -(\text{constant})/V$$

상호작용은 바로 이웃한 것들만을 고려해서 다음과 같이 표현함.

$$E_0 = \frac{Nxs\eta}{2\nu}$$

s : segment 한 개의 표면에 존재하는 접촉점의 수

η : 이웃하는 입자간의 접촉 한 개당의 접촉에너지

ν : segment 한 개당의 부피

$Nxs/2$: 계에 존재하는 접촉의 총수

따라서 partition function Z는

$$Z = \Omega_c [\gamma^{1/3}(\nu^{1/3} - \nu^{*1/3})]^{3Nxc} \exp(-E_0/RT) \quad \Omega_c = e^{3Nxc} : \text{combinatorial factor}$$

$$= \Omega_c [\gamma^{1/3}(\nu^{1/3} - \nu^{*1/3})]^{3Nxc} \exp\left(-\frac{Nxs\eta}{2\nu kT}\right)$$

얻어진 partition function으로부터 각종의 열역학 변수들을 계산하기 위해서는 환산변수(reduced variable)를 정의하여야함.

$$\nu_r = \frac{\nu}{\nu^*}, \quad T_r = \frac{T}{T^*}, \quad p_r = \frac{p}{p^*}$$

$$T^* = \frac{s\eta}{2\nu^*ck}, \quad p^* = \frac{s\eta}{2\nu^{*2}}, \quad p^*\nu^* = ckT^*$$

결과적으로 partition function은 $Z = \Omega_c(\nu^*)^{xNc}(\nu_r^{1/3} - 1)^{3xNc} \exp(-\frac{xNc}{\nu_r T_r})$ 이 된다.

통계열역학의 표준식의 하나인 $p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$ 를 이용하여 순수고분자의 상태방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{p_r \nu_r}{T_r} = \left[\frac{\nu_r^{1/3}}{\nu_r^{1/3} - 1} \right] - \frac{1}{\nu_r T_r}$$

at $p=0$, $t_r = \frac{(\nu_r^{1/3} - 1)}{\nu_r^{4/3}}$

$$\nu_r^{1/3} = 1 + \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)}$$

실험적으로 열팽창계수를 구하면 ν_r 과 T_r 을 구한 후, ν^* 와 T^* 을 구할 수 있다.

3.2. 두 가지 고분자 혼합물의 상태방정식

고분자 혼합물에 상태방정식을 적용하기 위해서는 순수 고분자 물질에 대한 상태방정식을 상황에 맞게 변형하여야 한다.

$$Z = \Omega_c(\nu_r^{1/3} - 1)^{3xNc} \exp(-\frac{R_0}{kT})$$

N (계내의 총 분자수) = N_1 (성분1의 분자수) + N_2 (성분2의 분자수)

$$x \text{ (분자당 평균 segment 수)} = \frac{(x_1 N_1 + x_2 N_2)}{N}$$

$$c = \frac{x_1 N_1 c_1 + x_2 N_2 c_2}{xN}$$

x_i : 성분 i 분자 한 개당 segment 수

※ 순수물질의 물성 : 아래 첨자로서 성분의 종류를 표시

혼합물의 물성 : 첨자가 없는 것으로 표시

★ 혼합물에서의 평균 분자간 에너지 E_0

성분 1과 성분 2간의 접촉 수를 A_{12} , 1-2간의 접촉에너지를 $-\eta_{12}/\nu$, 전체 계에서 성분 1 또는 2가 차지하는 분율을 $\theta_1(\theta_2)$ 라 할 때

$$E_0 = \left(-\frac{xNs}{2\nu} \right) (\theta_1 \eta_{11} + \theta_2 \eta_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \eta) \text{ (유도과정 생략)}$$

혼합물에서 혼합물의 표준압력을 순수고분자에와 동일한 형태($\frac{p^* \nu^*}{\nu_r} = -\frac{E_0}{xN}$)로 정의하고, 접촉상호작용인자(contact interaction parameter $X_{12} = \frac{s_1 \Delta \eta}{2\nu^*}$)를 도입.

$$p^* = \Phi_1 p_1^* + \Phi_2 p_2^* - \Phi_1 \theta_2 X_{12}$$

p^* : 혼합물의 표준압력

$$\Phi_i \text{ (성분 } i \text{의 segment 분율)} = \frac{x_i N_i}{xN} = \frac{N_1 V_1^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*}$$

(몰랄-표준부피 또는 몰랄-하드코어부피 $V_i^* = x_i \nu^*$)

혼합물의 표준압력 및 표준 온도는 순수물질의 물성과 물질간의 상호작용을 특징짓는 변수인 X_{12} 와 s_1

및 s_2 로써 v 표시할 수 있고, 이로부터 열역학 함수들을 구할 수 있게 된다.

① 혼합 enthalpy

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= E_0^{(1,2)} - (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) \\ &= xN\nu^* \left[\Phi_1 p_1^* \left(\frac{1}{\nu_{r1}} - \frac{1}{\nu_r} \right) + \Phi_2 p_2^* \left(\frac{1}{\nu_{r2}} - \frac{1}{\nu_r} \right) + \left(\frac{\Phi_1 \theta_2}{\nu_r} \right) X_{12} \right]\end{aligned}$$

부피분율 Φ_1 에 대하여 미분하게 되면 부분몰-혼합엔탈피변화식을 얻을 수 있다.

$$\Delta H_1 = p_1^* V_1^* \left[\left(\frac{1}{\nu_{r1}} - \frac{1}{\nu_r} \right) + \left(\frac{\alpha T}{\nu_r} \right) \frac{T_{r1} - T_r}{T_r} \right] + \frac{V_1^* X_{12}}{\nu_r} (1 + \alpha T) \theta_2^2$$

② 혼합 Gibbs free energy

$$\Delta G_m = \Delta G_c + G^R$$

ΔG_c : Flory-Huggins이론에 의해 구할 수 있는 입체배열 자유에너지 변화 (혼합 configurational free energy 변화)

G^R (Residual free energy) : ΔG_c 를 제외한 나머지 자유에너지

$$G^R = 3xN\nu^* \left\{ \Phi_1 p_1^* T_{r1} \ln \left[\frac{\nu_{r1}^{1/3} - 1}{\nu_r^{1/3} - 1} \right] + \Phi_2 p_2^* T_{r2} \ln \left[\frac{\nu_{r2}^{1/3} - 1}{\nu_r^{1/3} - 1} \right] \right\} + \Delta H_m$$

③ 혼합 entropy

$$\Delta S_m = \Delta S_c + S^R$$

ΔS_c : Flory-Huggins 이론에서 구할 수 있는 혼합 configurational entropy

S^R : 나머지 entropy

$$S^R = -3 \left(\frac{N_1 p_1^* V_1^* T_{r1}}{T} \right) \ln \left[\frac{\nu_{r1}^{1/3} - 1}{\nu_r^{1/3} - 1} \right] - 3 \left(\frac{N_2 p_2^* V_2^* T_{r2}}{T} \right) \ln \left[\frac{\nu_{r2}^{1/3} - 1}{\nu_r^{1/3} - 1} \right]$$

④ 혼합에 따른 부피변화

V_0 : 혼합되기 전의 전체 부피

$\nu_r^0 = \Phi_1 \nu_{r1} + \Phi_2 \nu_{r2}$ 라 할 때

$$\Delta V_m = \frac{V_0}{\nu_r^0} [\nu_r - (\Phi_1 \nu_{r1} + \Phi_2 \nu_{r2})]$$

3.3. 상태방정식의 성질

① Flory-Huggins 이론과 달리 혼합에 의한 부피변화가 고려되고 있다.

: 혼합에 따른 부피변화에 대한 식을 온도변화에 대한 관계식으로 유도 가능하다.

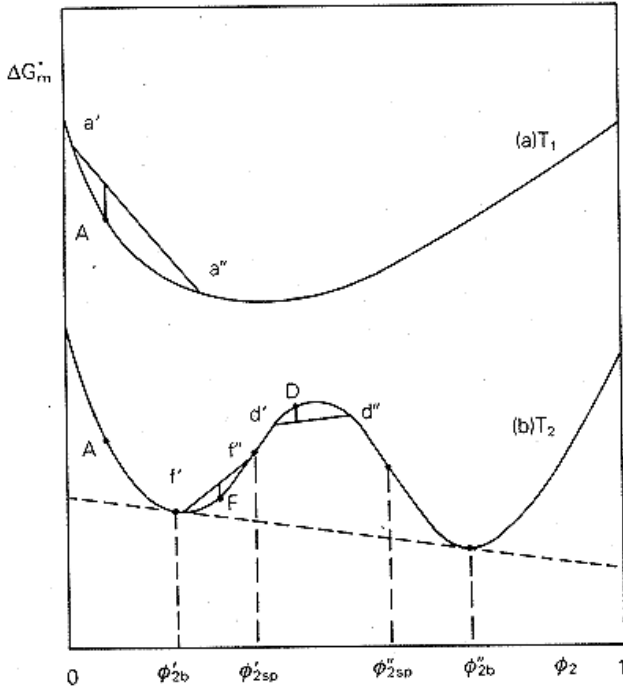
② LCST 현상을 설명 가능하다.

: 열역학 함수들의 유도결과에서 격자이론에서 나온 결과 이외에 상태방정식에서만 표현되는 나머지 부분의 열역학 함수 부분이 존재한다. 이 부분에 의해 혼합 엔트로피가 음의 값을 가질 수 있다는 것이 수학적으로 설명된다.

4. phase separation

4.1. Solution of amorphous polymer

4.1.1. ΔG_{mix} vs Φ_2



① 온도 T_1 에서

조성 A에서 조성 a' 와 a'' 로 상분리가 일어나기 위해서는

$$\Delta G_m^*(a' - a'') > \Delta G_m^*(A)$$

가 되어야 한다. 따라서 모든 Φ_2 에 대해서 균일상이 유지된다.

균일상이라 하더라도 모든 조성에서 미시적인 Brownian motion이나 열적인 요동(thermal fluctuation)에 의해 미시적인 조성상의 요동이 존재한다.

② 온도 T_2 에서

- $0 < \Phi < \Phi_{2b}'$, $\Phi_{2b}'' < \Phi < 1$ 구간 : 균일 상

- $\Phi_{2b}' < \Phi < \Phi_{2b}''$ 구간 : 조성상의 요동이 발생하면 낮은 에너지 상태에 해당하는 조성으로 상분리가 일어난다.

이러한 두 조성 Φ_{2b}' , Φ_{2b}'' 를 **binodal composition**이라 한다. 열역학적으로 용액의 각 구성성분이 서로 다른 두상에서 갖는 chemical potential이 일치하는 점이 이 조성에 해당한다.

$$\mu_1 = \mu_1'' \quad (\mu_1' - \mu_1^0 = \mu_1'' - \mu_1^0)$$

$$\mu_2 = \mu_2'' \quad (\mu_2' - \mu_2^0 = \mu_2'' - \mu_2^0)$$

- $\Phi_{2b}' < \Phi < \Phi_{2sp}'$, $\Phi_{2sp}'' < \Phi < \Phi_{2b}''$ 구간 : 열역학적으로는 상분리가 선호됨. 그러나, 상분리가 되기 위해서는 일정크기의 energy barrier를 넘어야 한다. 이 영역을 **준안정성영역 (meta-stable region)**이라 한다. 이 영역에서의 상분리 mechanism은 **핵생성과 성장(nucleation and growth)**으로 일어난다.

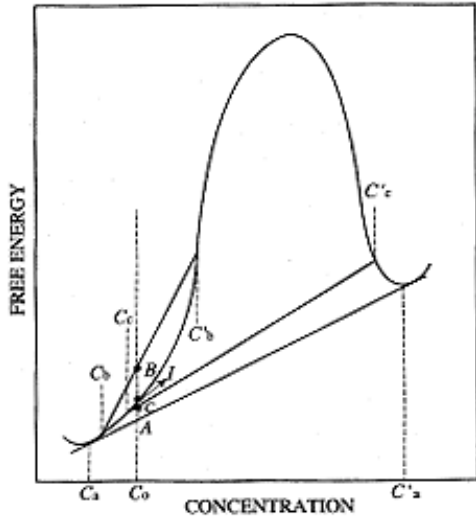
Φ_{2sp}' , Φ_{2sp}'' 조성을 **spinodal composition**이라하며, 이 조성은 에너지 곡선의 변곡점에 해당하므로 Gibbs free energy를 조성에 대하여 두분 미분한 값이 0이 되는 점이다.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^2} \right)' = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^2} \right)'' = 0$$

- $\Phi_{2sp}' < \Phi < \Phi_{2sp}''$ 구간 : 아무리 조그만 조성상의 요동이라도 자발적으로 성장하여 상분리를 초래한다. 이 영역에서의 상분리는 **스피노달 상분리(spinothal phase separation)**로 일어난다.

★ meta-stable region

균일 상 용액 I (C_0 composition)에서 만일 compositional fluctuation에 의해 상분리가 일어난다면,



경우① : I→C

- ΔG_m^* 감소함.

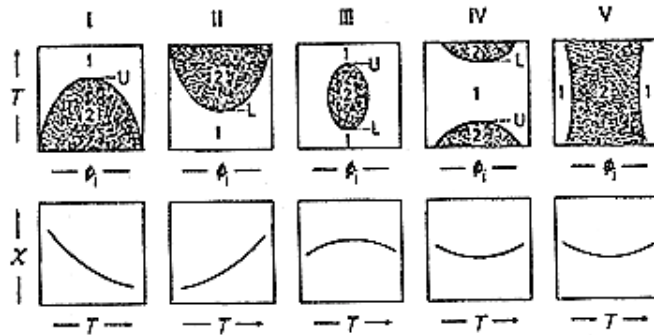
- 조성 C_0 에서 조성 C_c , C_c' 로 상분리가 일어나기 위해서는 아주 큰 조성상의 유동이 있어야 함. → 매우 어려운 경우

경우② : I→B

- ΔG_m^* 증가함.

- 조성 C_0 에서 조성 C_b , C_b' 로 상분리가 일어나기 위해서는 작은 조성상의 유동을 동반함. → 가능한 경우

4.1.2. Phase diagram



Top: Types of phase diagrams $T = f(\phi_1)$ of fluid systems (polymer solutions or polymer melts) with one-phase (1) or two-phase (2) regions and upper (U) and lower (L) critical solution temperatures. III: Closed miscibility loop; V = hour-glass diagram. Bottom: Temperature dependence of interaction parameters.

Curves are drawn for idealized systems with $X_1 = X_2$ and $\chi \neq f(\phi_2)$. Real systems usually have asymmetric phase diagrams because $X_1 \neq X_2$ and $\chi = f(\phi_2)$. Examples:

Solutions

- I: Poly(styrene)-cyclohexane
- II: Poly(ethylene)-hexane (5 bar)
- III: Poly(oxyethylene)-water
- IV: Poly(styrene)-acetone (low molar mass)
- V: Poly(styrene)-acetone (high molar mass)

Blends

- Poly(butadiene) (deuterated vs. nondeuterated)
- Poly(styrene)-poly(vinylmethyl ether)
- Poly(methyl methacrylate)-polycarbonate A

polymer-solvent interaction parameter χ 의 온도 의존성에 따라 다양한 형태의 phase diagram이 관측됨.

실험적으로 $\chi = \chi_\infty + \frac{K_T}{T}$ 이 얻어짐.

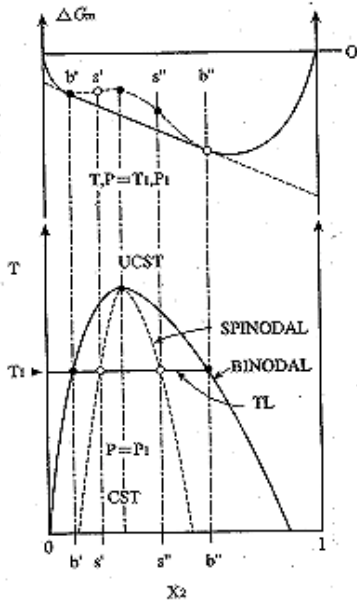
- $K_T > 0$ 일 때 : 온도를 낮출수록 χ 는 감소하게 되고 binodal point 이하에서는 상분리가 일어남. maximum binodal point를 보임 (UCST)
- $K_T < 0$ 일 때 : 온도를 낮출수록 χ 는 증가하게 되고 minimum binodal point를 보임. (LCST)

※ LCST는 entropically induced phase separation : $\Delta H_m < 0$ 인 경우에 해당함.

LCST 거동은 고분자와 용매간의 specific interaction (hydrogen bond)이 있는 경우 이와 같은 거동을 보이며, mixing이 되고 난 후 부피의 감소를 동반한다.

UCST는 enthalpically induced phase separation : $\Delta H_m > 0$ 인 경우에 해당함.

상분리도 작성



binodal line : 분자량의 분포가 넓은 고분자에서는 계산이 불가능. 실험적으로 작성됨.

spinodal line : spinodal point의 조건을 이용하여 계산 가능.

상분리도의 작성 원리: 일정 온도, 압력 하에서 결정된 혼합자유 에너지변화 곡선에서 변곡점 s' 와 s'' 는 스피노달 경계에 해당하며 한 개의 직선으로써 접점을 이루는 두 점인 b' 와 b'' 는 바이노달 경계에 해당한다. 이러한 과정을 여러 온도에서 거듭하여 이를 연결하면 위와 같은 상분리도가 완성 [출처: L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Oxford University Press, (1990)].

4.1.3. Critical solution Temp.

온도를 높이거나 낮추게되면 binodal point와 spinodal point가 가까워지게 되고, critical temp. T_c 에서 만나게 된다.

이 점은 다음과 같은 열역학적 조건을 만족하는 점이다.

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^3} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^2} \right) = 0$$

① UCST (Upper Critical Solution Temp.)

$\Delta H_{mix} > 0 \rightarrow$ 온도 증가하면서 mixing
maximum T_c

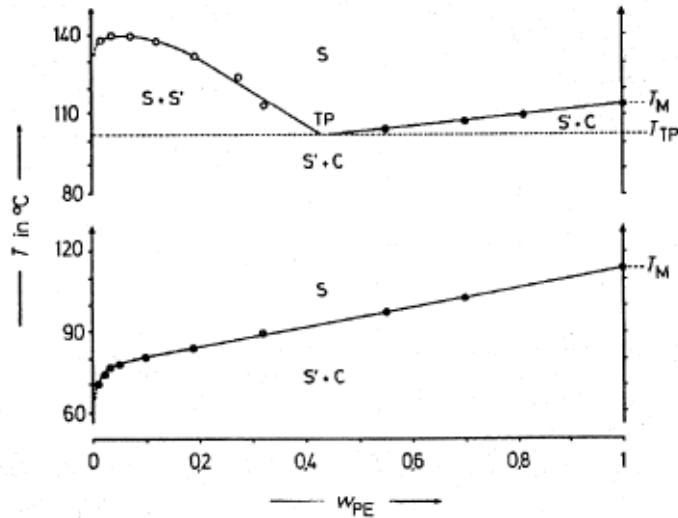
② LCST (Lower Critical Solution Temp.)

$\Delta H_{mix} < 0 \rightarrow$ 온도 감소하면서 mixing
minimum T_c

4.2. Solution of Crystalline Polymer

amorphous polymer solution : 상분리되어 형성되는 상에는 한성분만 존재하는 pure phase는 존재하지 않는다.

Crystalline polymer solution : 조성/온도에 따라 pure crystalline polymer만 단독으로 존재하는 상이 존재할 수 있다.



Temperature T of phase separation as a function of the mass fraction w_{PE} of a poly(ethylene) in the thermodynamically bad solvent amyl acetate AA (top) and the moderately good solvent xylene (bottom). \circ Binodal, \bullet crystallization curve, TP = triple point, T_M = melting temperature of the polymer, T_{TP} = temperature at the triple point. See text. After data of [2].

① in Good Solvent : homogeneous phase S 형성

heterogeneous phase는 조성에 의존하는 상분리 온도에 따라 형성됨. (C : crystalline polymer S' : polymer solution)

② in bad solvent : 온도를 낮춤에 따라 heterogeneous system이 형성됨.

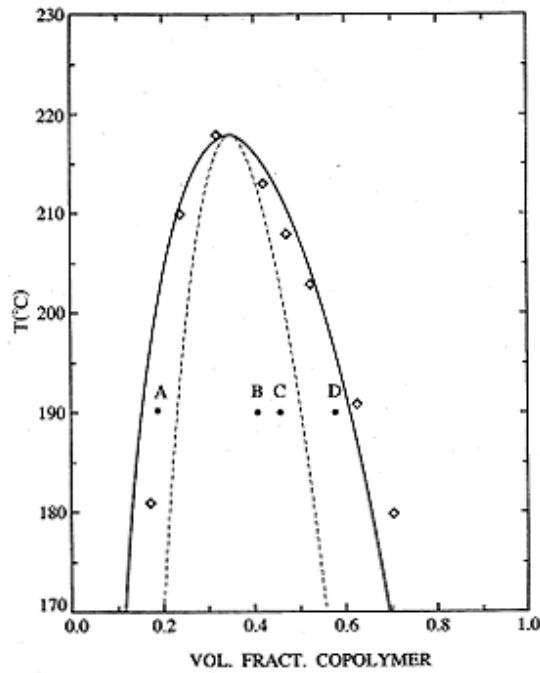
TP: triple point (3가지 조성 S, S',C가 동시에 존재하는 온도)

4.3. Phase separation의 mechanism

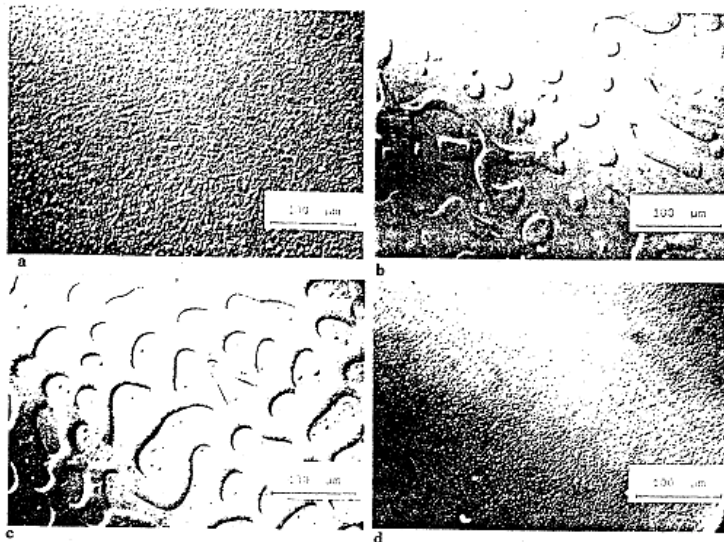
상분리도에서

불안정 영역의 상분리 : spinodal phase separation

준 안정 영역의 상분리 : nucleation and growth



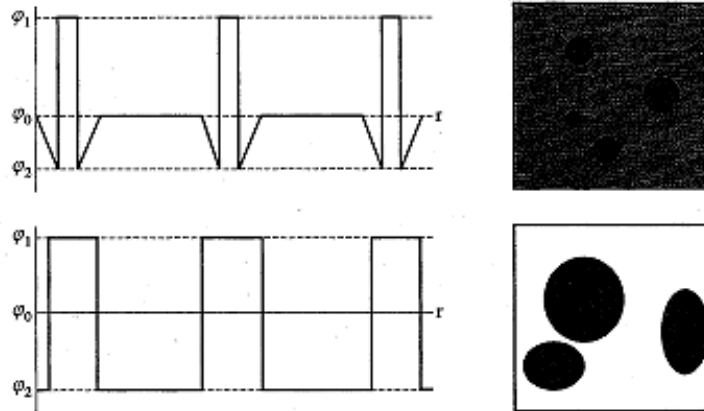
PS/PVME 블렌드의 상분리도. 실선과 점선은 각각 계산된 바이노달과 스피노달이며 다이아몬드는 실험치이다. 실험치와 계산치의 완전한 일치하는 기대하기 어렵다 [출처: G. R. Strobl, T. T. Bendler, R. P. Kambour and A. R. Shultz, *Macromolecules*, 19, 2683 (1986)].



A, B, C, D의 위치에서 2시간 열처리 한 후의 morphology [출처: G. R. Strobl, T. T. Bendler, R. P. Kambour and A.R.Shultz, *Macromolecules*, 19, 2683 (1986)].

4.3.1. Nucleation and Growth (핵생성과 성장)

준안정영역에서 일정 크기 이상의 외부적인 조성요동이 있게 되면 상분리가 일어나게 된다. 일시적인 조성의 변화가 원래의 균일 혼합물의 조성과 크게 차이가 나지 않을 경우 상분리가 진행되지 않는다. 하지만 임계크기 이상의 조성요동이 공급될 경우 그 크기가 자람에 따라 자유에너지의 감소가 동반되므로 자발적인 상분리가 계속되게 된다.



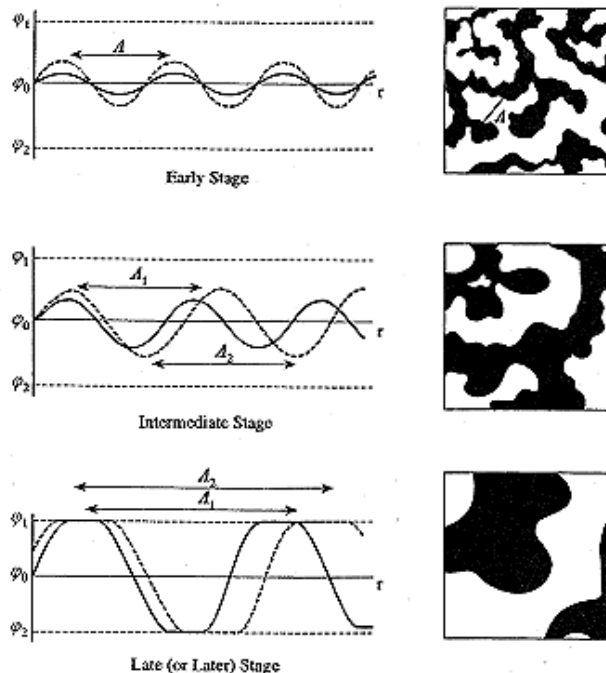
핵생성과 성장에 의한 상분리의 개념도.

핵 (또는 핵이 성장해서 이를 분산상의 농도)은 처음과 나중에 걸쳐 일정한 값을 갖는다. 단지 연속 상으로부터 핵이나 분산상의 경계 면으로의 정성적인 확산을 통해 성장하게 된다. 모폴로지의 변화에 있어서 명암의 정도가 농도의 차이를 의미한다면 분산상인 구의 크기는 변하지만 그 명암은 변함이 없다.

핵생성과 성장 과정을 거쳐 상분리가 된 모폴로지의 기본형태는 구형의 분산 상이 연속 상에 분산된 형태를 가진다.

4.3.2. Spinodal Phase Separation (스피노달 상분리)

일정한 조성을 가진 균일 혼합물이 외부의 환경 변화에 의해 불안정 영역 안에 존재하게 되면, 자연적으로 발생한 미세한 크기의 조성상 요동에 의해서도 성장을 거듭하게 되는 스피노달 상분리를 일으키게 된다.



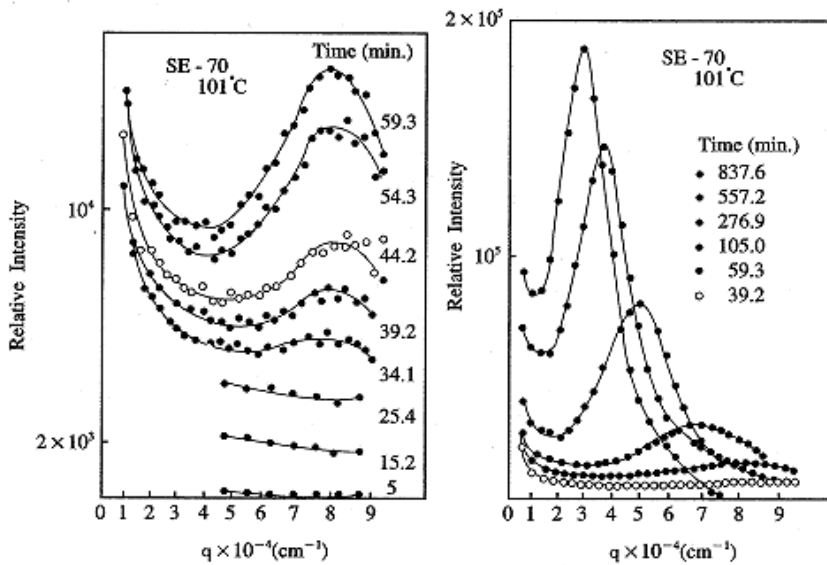
스피노달 상분리의 개념도.

분산상의 농도가 시간에 따라 변한다. 분산상의 크기나 위치는 적어도 초기단계에서는 변함이 없으며, 초기의 조성요동(실선)은 파형을 그대로 유지한 채 그 크기(농도)만이 성장하고 있다. 이러한 방식의 성장을 위해서는 농도가 낮은 영역에서 높은 영역으로의 확산이 필요하다.

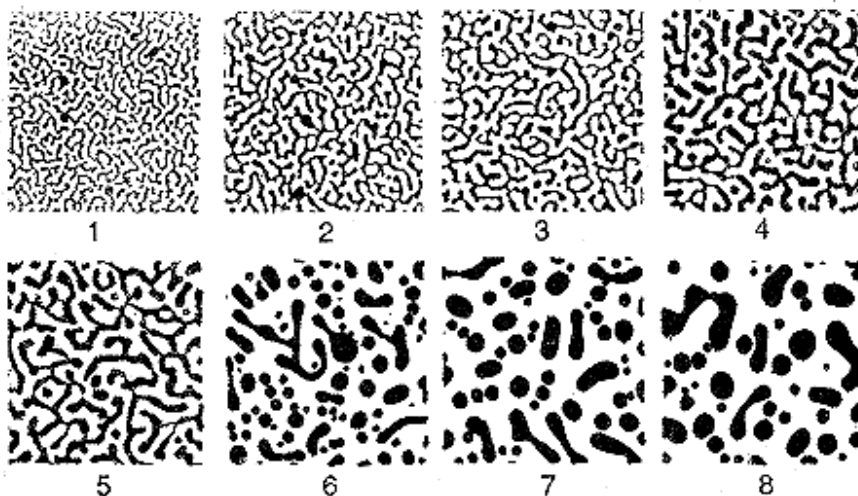
상분리 현상의 관찰

상분리되는 동안 발생하는 용액내에서의 조성 요동을 관찰함으로써 상분리 현상을 관찰할수 있다. 조성요동의 관찰은 광산란, X-Ray나 중성자산란등의 측정을 통한 산란강도를 이용한다.

주어진 시료에 적절한 온도변화를 가한후 시간에 따른 산란강도를 측정한다. spinodal phase separation의 경우 상분리의 초기단계인 30-60초 사이에 일정한 각도에서 산란강도의 최고점을 보이게고, 위치가 변하지 않은 채로 그 세기가 커지게 된다. 그러나 이 이후의 시간에서는 산란강도의 증가와 위치의 변화가 수반되게 된다.



PS/PVME 블렌드에서 스피노달에 의한 상분리 진행과정 중의 산란강도를 산란벡터 q 에 대해 도시한 것 [출처: T. Hashimoto, J. Kumaki, and H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 641 (1983)].



스피노달 상분리에 의한 물폴로지의 발달 과정 [출처: S. Reich, *Phys. Lett.*, **114A**, 90 (1986)].

1,2 : 초기단계 3,4,5 : 중간단계 6,7,8 : 후기단계