

유한 농도 copolymer 용액의 기-액평형 예측을 위한 group contribution 용액모델의 수정

김성준, 김남형, 최봉구, 최중소
광운대학교 화학공학과

Revision of group contribution models for predicting vapor-liquid equilibria of finitely concentrated copolymer solutions

Sung Jun Kim, Nam Hyung Kim, Bong Goo Choi, Joong So Choi
Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

서론

용매와 copolymer 혼합물의 상거동 연구는 용매와 homopolymer 혼합물의 연구에 비하여 적은 실정이다. 최근에는 group contribution 모델인 UNIFAC과 ASOG를 이용하여 고분자용액의 자유체적항을 고려하여 UNIFAC-FV[1], ASOG-FV[2]의 모델 제시가 이루어져 왔으며, 상태방정식을 Flory-Huggins 모델에 조합하여 고분자용액의 활동도계수를 예측하는 GC-Flory EOS 모델[3]이 제안되어 왔다.

본 연구에서는 gas chromatography(GC) 방법을 사용하여 copolymer와 5가지의 solvent로 구성된 이성분계에 대하여 용매가 유한농도를 가질 때의 실험데이터 제시와 아울러 기존의 UNIFAC과 ASOG 모델을 copolymer 용액계의 유한농도 활동도 계수를 예측할 수 있도록 수정 제시하고, 각 모델의 예측결과를 비교 검토하고자 한다.

실험

Gas chromatography(GC)를 이용한 실험장치는 고분자용액계의 용매의 유한농도를 측정하기 위해 Kim et al.[4](1995)이 사용한 실험장치와 동일하다. Copolymer는 poly(vinyl chloride(88)-vinyl acetate(12))를 선정하고, solvent는 5종류로 Table 1과 같다. 컬럼은 담체에 copolymer를 coating 시킴으로서 준비되었다. He gas는 둥근 flask내의 용매와 함께 oil bath로 들어간다. 이때, oil bath를 떠나는 혼합 carrier gas내의 용매의 농도는 oil bath의 온도조절에 의하여 결정된다. GC에 유입된 혼합 gas는 정상상태에 도달하도록 일정시간 유지시킨다. 공기를 포함한 용매 10 μ l를 GC의 본체에 주입시킨후, 기록계에 나타난 공기와 용매의 retention time과 carrier gas의 유량을 이용하여 (1)식으로부터 retention volume이 결정된다.

$$V_s - V_a = \frac{Q_{HE}}{1-\psi} (t_s - t_a) \frac{273.15}{T_F} \quad (1)$$

이를 이용하여 정지상인 copolymer에서의 단위질량당 용매의 몰수를 의미하는 $q(P)$ 를 구하기 위하여 (2)식에 대입되고, (2)식은 용매의 농도를 결정하기 위해 (3)식에 다시 대입된다.

$$q(P) = \frac{j}{m_2} \int_0^{C_1} \frac{V_s - V_a}{1-\psi} dC_s \quad (2)$$

$$w_1 = \frac{q(P)M_1}{1+q(P)M_1} \quad (3)$$

이의 결과는 다음 (4)식과 같이 고분자용액계의 중량분율기준 용매의 활동도 또는 활동도계수를 결정하는데 사용된다.

$$\Omega_1 = \frac{A_1}{w_1} = \frac{P_o \psi_1^A}{w_1 P_1^A} \exp \left[\frac{-B_{11}(P_1^s - P_1)}{RT} \right] \quad (4)$$

따라서 (3)식과 (4)식으로부터 구해진 실험 data들을 Table 1에 제시하였다.

Table 1. Experimental data of each solvent based on weight fraction for solvent(1)/ poly(VCL(88)-VA(12))(2)systems.

solvent	398.15K		418.15K		428.15K	
	w ₁	A ₁	w ₁	A ₁	w ₁	A ₁
ethylbenzene	0.0297	0.2431	0.0206	0.1793	0.0186	0.1406
	0.0389	0.3024	0.0252	0.2100	0.0227	0.1709
	0.0490	0.3670	0.0309	0.2508	0.0273	0.2030
	0.0616	0.4353	0.0378	0.2973	0.0324	0.2360
	0.0775	0.5054	0.0453	0.3446	0.0387	0.2690
	0.0990	0.5755	0.0540	0.3957	0.0462	0.3260
	0.1284	0.6955	0.0636	0.4476	0.0554	0.3890
p-xylene	0.0116	0.0927	0.0136	0.1262		
	0.0157	0.1472	0.0185	0.1677		
	0.0209	0.1970	0.0248	0.2148		
	0.0271	0.2368	0.0325	0.2765		
	0.0351	0.2890	0.0417	0.3420		
	0.0451	0.3436	0.0524	0.4001		
	0.0568	0.4189	0.0645	0.4566		
benzene	0.0253	0.1084	0.0310	0.1120		
	0.0311	0.1384	0.0370	0.1371		
	0.0390	0.1648	0.0439	0.1614		
	0.0497	0.1991	0.0518	0.1846		
	0.0579	0.2099	0.0600	0.2166		
	0.0691	0.2593	0.0682	0.2774		
	0.0810	0.2911	0.0711	0.2869		
n-octane	0.0154	0.1859	0.0177	0.2006		
	0.0172	0.2023	0.0196	0.2268		
	0.0191	0.2188	0.0214	0.2496		
	0.0211	0.2355	0.0234	0.2606		
	0.0234	0.2521	0.0256	0.2738		
	0.0258	0.2686	0.0278	0.3038		
	0.0282	0.2849	0.0299	0.3296		
chlorobenzene	0.0120	0.0828				
	0.0159	0.0927				
	0.0206	0.1159				
	0.0262	0.1517				
	0.0326	0.1990				
	0.0400	0.2268				
0.0484	0.2642					

결과 및 토론

1. Contribution Terms to Activity in Copolymer Solutions

용매가 유한농도영역일때의 중량분율기준의 활동도(또는 활동도계수)에 대한 기여항을 4종류로 가정하여 통계열역학에 근거하여

$$A_1 = w_1 \Omega_1 = A_1^C A_1^R A_1^{FV} A_1^{ATT} \quad (\text{UNIFAC})$$

$$= A_1^{FH} A_1^G A_1^{FV} A_1^{ATT} \quad (\text{ASOG}) \quad (5)$$

으로 표현할 수 있다.

이들 각 항에 대한 중량분율기준 UNIFAC, ASOG모델은 다음과 같다.

2. UNIFAC model Based on Weight Fraction

$$\ln A_1^C = \ln \phi_1 + \phi_2 + \frac{z}{2} M_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - \frac{z}{2} M_1 q_1 \left(1 - \frac{\phi_1}{\theta_1} \right) \quad (6)$$

$$q_i = \frac{1}{M_i} \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k, \quad r_i = \frac{1}{M_i} \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (7)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k}, \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (8)$$

$$\ln A_1^R = \sum_k \nu_k^{(1)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)}] \quad (9)$$

$$\ln \Gamma_k = M_k Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (10)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m W_m}{\sum_n Q_n W_n}, \quad \psi_{mn} = \exp \left[- \frac{a_{mn}}{T} \right] \quad (11)$$

3. ASOG model Based on Weight Fraction

$$\ln A_1^{FH} = \ln \frac{w_1 \nu_1^{FH}}{M_1} + 1 - \frac{w_1 \nu_1^{FH}}{M_1} \frac{\sum_k \frac{w_k}{M_k} \nu_k^{FH}}{\sum_k \frac{w_k}{M_k} \nu_k^{FH}} \quad (12)$$

$$\ln A_1^G = \sum_k \nu_{k,1} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)}) \quad (13)$$

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_l W_l a_{kl} \right) - \sum_l \frac{W_l a_{llk}}{\sum_m W_m a_{llm}} \quad (14)$$

$$W_k = \frac{\sum_l \frac{w_l}{M_l} \nu_{k,l}}{\sum_l \frac{w_l}{M_l} \nu_{l,i}}, \quad \ln a_{kll} = m_{kll} + \frac{n_{kll}}{T} \quad (15)$$

4. Free Volume

Copolymer용액계의 자유체적항에 의한 활동도 기여항을 계산하기 위하여 외부 자유도는 Chen et al.[3], Bogdanic과 Fredenslund[5]등이 제시하였던 group에 의한 온도의 함수식인 아래(17)식을 사용하였고, 자유체적항의 용매의 활동도계수 표현식은 (16)~(19)식으로 된다.

$$\ln A_1^{FV} = C_1 \left[3 \ln \left(\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_m^{1/3} - 1} \right) - \left(\frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_m} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}_1^{1/3}} \right)^{-1} \right] \quad (16)$$

$$C_1 = \sum_n \nu_n \left[C_{T,n} + C_{T,n} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \sum_n \frac{R_n C_n^0}{\sum_m R_m} \right] \quad (17)$$

$$\tilde{v}_i = \frac{v_i}{15.17 b r_i}, \quad \tilde{v}_m = \frac{\sum_k v_k w_k}{\sum_i v_i w_i} \quad (18)$$

$$r_i = \frac{1}{M_i} \sum_k (\nu_k^{(i)} R_k) \quad (19)$$

5. Attractive Potential Term

Attractive potential차에 의한 활동도 기여항은 Chen et al.[3], Bogdanic과 Fredenslund[5]등의 연구에서 Flory-Huggins모델과 조합유도되어 GC-Flory EOS (group-contribution Flory equation of state)에서 사용된 아래 식(16)~(19)을 사용하였다.

$$\ln A_1^{ATT} = \frac{1}{2} z q_i \left\{ \frac{1}{RT} [\epsilon_{ii}(\tilde{v}_m) - \epsilon_{ii}(\tilde{v}_i)] + 1 - \ln \sum_j \theta_j \exp(-\Delta \epsilon_{ij}/RT) - \frac{\sum_j \theta_j \exp(-\Delta \epsilon_{ij}/RT) (\Delta \epsilon_{ij}/RT)}{\sum_k \theta_k \exp(-\Delta \epsilon_{ki}/RT)} \right\} \quad (20)$$

$$q_i = \sum_n \nu_n Q_n, \quad \theta_i = \frac{w_i}{M_i} q_i \quad (21)$$

$$\epsilon_{ii} = \epsilon_{ii}^0 / \tilde{v}_m, \quad \epsilon_{ii}^0 = \sum_m \theta_m^{(i)} \sum_n \theta_n^{(i)} \epsilon_{nm}, \quad \Delta \epsilon_{ij} = \epsilon_{ij} - \epsilon_{ii} \quad (22)$$

따라서 유한농도를 갖는 copolymer 용액의 기-액 평형을 예측하기 위한 모델들의 조합은 Table 2와 같다.

Table 2. Summary of four different group contribution models for predicting VLE of solvent(1)/copolymer(2) systems.

case	contribution terms to activity			
	combinatorial(or size)	residual(of group)	free volume	attraction
1. UNIFAC-FA	UNIFAC Eq. 6 ~ 8	Eq. 9 ~ 11	Eq. 16 ~ 19	Eq. 20 ~ 22
2. ASOG-FA	ASOG Eq. 12	Eq. 13 ~ 15	Eq. 16 ~ 19	Eq. 20 ~ 22
3. UNIFAC-FV	UNIFAC Eq. 6 ~ 8	Eq. 9 ~ 11	Eq. 16 ~ 19 ($C_1 = 1.1$)	-
4. ASOG-FV	ASOG Eq. 12	Eq. 13 ~ 15	Eq. 16 ~ 19 ($C_1 = 1.1$)	-

6. Prediction of VLE in copolymer solutions

4종류의 예측모델에 의하여 본 연구에서 측정한 Table 1의 copolymer용액계의 활동도 data를 각각의 system에 대하여 예측하여 그 결과를 온도별로 Tables 3에 나타내었다. 그 결과를 비교하였을때 UNIFAC-FA, ASOG-FA, UNIFAC-FV, ASOG-FV는 각각 5.31%~9.95%, 28.02%~36.76%, 9.71%~12.24%, 16.10%~17.94%의 에러범위 내에서 실험치와 예측치는 일치하였다. UNIFAC-FA모델이 다른 모델들에 비하여 정확한 예측을 한 것으로 나타났다.

Table 3. Root-mean-squares of each model for each solvent(1)/copolymer(2) systems at each temperature.

solvent	398.15K				418.15K				428.15K			
	UNIFAC-FA	ASOG-FA	UNIFAC-FV	ASOG-FV	UNIFAC-FA	ASOG-FA	UNIFAC-FV	ASOG-FV	UNIFAC-FA	ASOG-FA	UNIFAC-FV	ASOG-FV
1	1.80	24.46	2.70	4.88	2.58	31.27	1.37	17.25	9.95	28.02	11.19	16.10
2	5.81	37.06	5.55	23.59	6.33	37.34	6.25	26.40				
3	4.71	43.02	25.47	37.59	6.42	41.68	29.04	26.40				
4	8.85		8.98		5.22		12.29					
5	5.40	25.98	5.83	5.70								
total average	5.31	32.63	9.71	17.94	5.14	36.76	12.24	27.17	9.95	28.02	11.19	16.10

* solvent: 1.ethylbenzene; 2.p-xylene; 3.benzene; 4.n-octane; 5.chlorobenzene

결 론

Solvent(1)/poly(VCL(88)-VA(12))계에 대하여 398.15K~438.15K의 범위에서 VLE가 측정되었고, group contribution모델인 UNIFAC, ASOG가 이들의 예측을 위하여 수정되었다. 수정된 모델들은 copolymer용액계 용매의 활동도에 대한 combinatorial (or size), residual(or group), free volume, and attractive term의 기여도를 가정하여 3 또는 4항의 조합으로 이루어졌다. Tabel 2.에 나타난 UNIFAC-FA, ASOG-FA는 기존의 UNIFAC-FV, ASOG-FV에 비하여 2가지 면에서 다르다. 첫째는 자유체적(free volume)항의 외부자유도는 UNIFAC-FV, ASOG-FV 경우는 Oishi와 Prausnitz가 권장한 $C_1=1.1$ 을 사용한 대신에 UNIFAC-FA, ASOG-FA 경우는 C_1 을 예측하여 사용하였다. 둘째는 UNIFAC-FV, ASOG-FV에 추가 기여항 attractive potential term이 사용되었다.

4가지 모델의 예측 결과는 UNIFAC-FA > UNIFAC-FV > ASOG-FV > ASOG-FA순으로 실험치와 일치되는 결과를 얻었다.

참고문헌

1. Oishi T. and Prausnitz, J.M., *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, 17, 333-339(1978).
2. Choi, J. S., Tochigi, K. and Kojima, K., *Fluid Phase Equilibria*, 111,143-156 (1995).
3. Chen, F., Rasmussen, P. and Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 875-882(1990).
4. Kim N. H., Choi B. G., Choi J. S., *The Korean J. of Chem. Eng.*, in print, (1995).
5. Bogdanic, G. and Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1331-1340(1994).