

Poly(methyl acrylate)를 포함한 고분자용액에서의 부분몰 과잉성질 예측

이태형 · 김남형 · 이근복* · 최중소†

광운대학교 화학공학과

*영동대학교 화학공학과

(1999년 12월 10일 접수, 2000년 6월 20일 채택)

Prediction of Partial Molar Excess Properties in Polymer Solutions Containing Poly(methyl acrylate)

Tae-Hyung Lee, Nam-Hyung Kim, Keun-Bok Lee* and Joong-So Choi†

Department of Chemical Engineering, Institute of New Technology, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Youngdong University, Chungbuk 360-020, Korea

(Received 10 December 1999; accepted 20 June 2000)

요 약

Poly(methyl acrylate)(PMA)를 포함한 유한농도 범위 용매(1)/PMA(2)계에 대하여 313.15-363.15 K 범위에서 용매의 활동도계수 및 부분몰 과잉성질(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)을 inverse gas chromatography(IGC)를 이용하여 측정하였다. 용매는 산업분야에서 중요한 acetone, n-heptane, cyclohexane, chloroform, methylisobutylketone, trichloroethylene, benzene, toluene, ethylbenzene, chlorobenzene 등 10종류가 선택되었다. 유한 농도범위의 고분자용액 부분몰 과잉성질을 예측하기 위하여 UNIFAC-FV모델의 외부자유도인 C_1 을 실험데이터에 의하여 온도의 함수인 A , B 파라미터를 갖는 $C_1=A+BT$ 로 수정하였다. 측정된 용매의 활동도를 이 수정모델에 상호 연관시킴으로써 그 모델의 파라미터들이 추산되었고, 추산된 파라미터는 다시 PMA를 포함한 유한농도의 2성분 고분자용액계에서 용매의 부분몰 과잉성질(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)을 예측하기 위해서 확장되었다. 예측된 결과치와 실험데이터를 비교한 결과, 허용 오차범위 내에서 만족스런 결과를 보임을 알 수 있었다.

Abstract – The activity coefficients and the partial molar excess properties(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E) were measured by inverse gas chromatography(IGC) for the concentrated solvent(1)/PMA(2) systems containing poly(methyl acrylate)(PMA) at 313.15 K to 363.15 K. Ten Kinds of solvent(acetone, n-heptane, cyclohexane, chloroform, methylisobutylketone, trichloroethylene, benzene, toluene, ethylbenzene, chlorobenzene) that are important in the industrial field were chosen in this work. The external degree of freedom of original UNIFAC-FV model was empirically modified as a $C_1=A+BT$ to predict the partial molar excess properties in finitely concentrated polymer solutions. The parameters(A , B) were estimated by correlating the activities of solvent with the modified UNIFAC-FV model and extended to predict the partial molar excess properties(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E) of solvents in finitely concentrated polymer solutions. The predicted values agreed with the experimental partial molar excess properties within available error ranges.

Key words: Partial Molar Excess Properties, Inverse Gas Chromatography, Modified UNIFAC-FV Model

1. 서 론

섬유나 종이 코팅제, 플라스틱 필름, 가죽처리제, 접착제 등 다양한 용도로 사용되고 있는 PMA는 연구자들의 많은 관심을 가져온 재료이다. 이의 제조과정이나 물성들은 이미 많이 알려져 있으나 용매에 용해되었을 때의 열역학적 특성치는 그리 많지 않다. Poly(methyl acrylate)를 포함한 고분자용액에서 용매의 활동도 계수를 포함한 상평형은 고분자의 프로세싱과 응용과정에서 중요한 역할을 수행해 왔다. 특정 시스템의 상거동의 지식은 종종 공정의 흐름을 예측하거나 고분자 제조

공정을 디자인하기 위해서 필수적인 요소이다. 이러한 상평형 데이터는 열역학적 특성치를 추론하는 데 기초적인 자료로 활용될 뿐만 아니라 이를 이용하여 얻은 부분몰 과잉성질들은 고분자공정의 에너지흐름을 해석하는데 중요한 역할을 한다.

고분자용액의 상평형을 측정하는 방법 중 IGC방법[1]은 상평형에 도달하는 시간이 짧은 장점을 가지고 있어 많은 연구자들[2-6]에 의하여 사용되어져 왔다. 본 연구의 관심사는 이 측정방법에 의하여 유한농도를 갖는 용액에서의 용매의 활동도계수를 측정하는 것이며, 이는 Conder와 Purnell[7-10]에 의하여 제안되어, Patterson[11], Brockmeier 등[12], Choi 등[13] 등에 의하여 사용되어져 왔다. 또한, 고분자용액의 상거동을 설명할 수 있는 모델은 다양하나, 용액의 functional group별 기여에

†E-mail: jschoi@daisy.kwangwoon.ac.kr

의한 모델은 고분자 ASOG모델[13], UNIFAC-FV[14], GCFlory EOS [15] 등이 대표적으로 사용되고 있다. 최근에 Kim 등[6]이 용매(1)/고분자(2)용액계에서 무한희석식 부분물 혼합열을 계산하기 위해 UNIFAC-FV 모델을 수정한 바 있다. 그 부분물 과잉성질들의 중요성에도 불구하고 유한 농도의 고분자용액계에서 이를 예측하기 위한 체계적인 예측모델이 아직 개발되지 못하고 있다.

본 연구에서는 PMA와 10종류의 각각 용매로 구성된 2성분 고분자용액계에서 용매의 유한농도 활동도계수를 IGC방법을 이용하여 측정하고자 한다. 이를 이용하여 부분물 과잉성질들을 얻고, 외부자유도를 경험적으로 온도의 함수로 표현한 Kim 등[6]의 수정 UNIFAC-FV모델을 토대로 하여 PMA를 포함한 2성분계의 부분물 과잉성질을 예측할 수 있는 모델을 제시하고자 한다. 용매의 활동도계수에 의하여 수정 UNIFAC-FV모델의 파라미터(A, B)를 추산하고, 추산된 파라미터는 유한농도의 고분자용액계에서 용매의 부분물 과잉성질들(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)을 예측하는 데 확장하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시 약

10종류의 용매 및 고분자로 이루어진 고분자용액계의 과잉열역학 특성을 측정하기 위하여 고분자 poly(methyl acrylate)(PMA)는, Aldrich Chemical사의 특급시약이 사용되었다. 평균분자량(\bar{M}_w)을 GPC(Shimadzu, CR4A)로 분석한 결과, 4.0×10^4 이었고 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)는 DSC(TA Instruments, DSC2010)로 측정한 결과 283.15 K로 나타났으며 온도 재현성(temperature repeatability)은 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이었다.

용매는 Aldrich Chemical사의 acetone, n-heptane, cyclohexane, chloroform, methylisobutylketone, trichloroethylene, benzene, toluene, ethylbenzene, chlorobenzene이며, 특급시약으로 정제 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

고분자용액계에서 용매의 활동도계수를 측정하기 위한 실험장치는 Chang과 Bonner[16], Choi 등[13]이 사용한 것과 유사하며, 개략도는 Kim 등[5]의 연구결과에 나타나 있다. 본 연구에서는 실험장치 및 방법을 간략하게 나타내었다. IGC(Shimadzu GC-14B)는 thermal conductivity detector (TCD)가 장착되었고, carrier gas는 순수한 헬륨이 사용되었다. 용매의 공급은 가열렌들로 둘러싸인 1 l의 동근플라스크를 통하여 이루어졌고, 혼합기체의 용매의 농도조절은 oil bath(Cole-Parmer Instrument Co.)의 온도 증·감에 의하여 이루어졌다. GC를 통과한 혼합기체의 용매의 응축에는 ice condenser가 사용되었고, 순수헬륨의 유속은 soap-bubble flowmeter로 측정되었고, column의 입·출구의 압력강하 보정은 precision pressure gauge에 의하여 이루어졌다.

IGC에 의하여 고분자용액계의 상평형을 측정하기 위해서는 측정하고자 하는 고분자의 column준비가 선행되어야 한다. IGC column의 담체는 Fluoropak 80(40/60 mesh)이 사용되었으며, coating ratio는 9.41%이고, 상세한 준비과정은 Kim 등[5]의 연구결과에 서술되어 있다. IGC에 장착된 column의 안정화 시간은 16시간 이상이었고, IGC로의 용매공급을 위하여 비등점 이하에서 기화시켰다. Oil bath를 떠나는 혼합기체(헬륨+용매)의 조성변화는 oil bath 온도를 증가시키며 각각의 온도에서의 용매의 포화증기압과 precision pressure gauge로 측정된 순수헬륨의 전압에 의해 결정되었다. 혼합기체가 IGC에 연속적으로 흘러 들어가 column이 안정될 때까지 최저의 유속을 유지시켰다. Column이 안정된 것을 기록계에 의하여 확인한 후 10 μl micro syringe로 0.1-1 μl 의 용매와 공기를 IGC 주입구에 주입하여 용매와 공기의 retention time(t_r , t_0)을 얻는다. IGC에서 나온 혼합 기체는 ice condenser를 통과하면서 포함된 용매가 응축되고, 순수한 헬륨은 soap-bubble flowmeter에 의

해 유량이 측정된다.

2-3. 실험데이터

본 연구에서 사용된 실험장치는 고분자용액에서 무한희석 활동도계수를 측정하기 위하여 Kim 등[5]이 사용한 것과 동일한 것이며, 이들에 의하여 실험장치는 문헌치[17, 18]와 비교하여 건전성이 검증되었기 때문에 본 연구에서의 실험데이터의 건전성 검증은 생략되었다. 고분자용액에서의 용매의 부분물 과잉성질을 측정하기 위해서는 용매의 활동도계수 측정이 우선되어야 한다. 따라서 이들의 결정은 Conder와 Purnell [7-10]의 다음 (1)-(4)식의 상관관계식에 의하여 이루어졌다. IGC로부터 얻은 retention time과 헬륨의 유량부터 식 (1)을 계산한다.

$$q(P) = \frac{1}{m_2} \int_0^{c_1} \frac{V_s - V_a}{1 - \Psi} dc_s \quad (1)$$

$$V_s - V_a = \frac{Q_{He}}{1 - \Psi} (t_s - t_a) \frac{T}{T_F} \quad (2)$$

식 (1)에 의하여 고분자용액에서 용매의 중량분율은 다음 식 (3)

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

으로부터 결정되었으며, 기체상의 비이상성을 고려한 중량분율 기준의 용매의 활동도계수는 다음 식 (4)에 의하여 결정되었다.

$$\Omega_1 = \frac{A_1}{w_1} = \frac{P_o \Psi J_3^4}{w_1 P_1^s} \exp \left[\frac{-B_{11}(P_1^s - P_1)}{RT} \right] \quad (4)$$

고분자용액의 용매의 부분물 과잉성질(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)들은 활동도계수를 이용하여 다음과 같은 열역학 관계식

$$\bar{H}_1^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial T} \right)_{P, w} \quad (5)$$

$$\bar{G}_1^E = RT \ln \Omega_1 \quad (6)$$

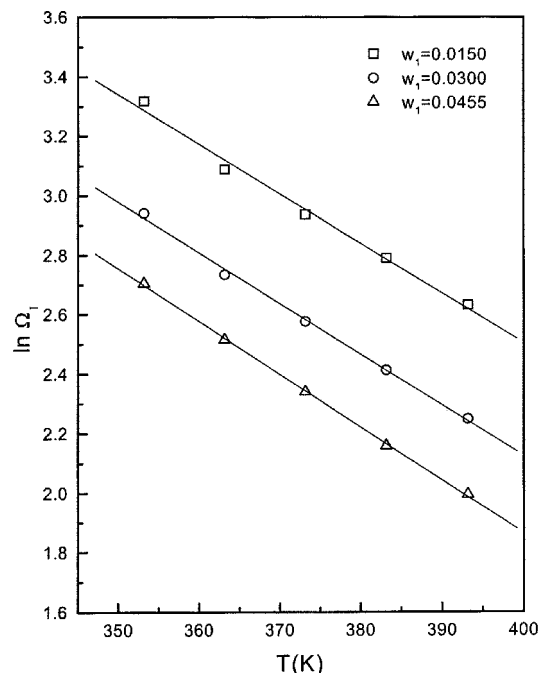


Fig. 1. Temperature dependence on the activity coefficients based on the weight fraction for cyclohexane(1)/poly(methyl acrylate) (2) system.

Table 1. Experimental activity coefficients and partial molar excess properties for solvent(1)/poly(methyl acrylate)(2) systems at each temperature

T(K)	353.15					363.15					373.15					383.15					393.15				
Solvents	w ₁	Ω ₁	H ₁ ^E	G ₁ ^E	S ₁ ^E	Ω ₁	H ₁ ^E	G ₁ ^E	S ₁ ^E	Ω ₁	H ₁ ^E	G ₁ ^E	S ₁ ^E	w ₁	Ω ₁	H ₁ ^E	G ₁ ^E	S ₁ ^E	Ω ₁	H ₁ ^E	G ₁ ^E	S ₁ ^E			
Acetone	0.0304	6.40	9051.96	5448.50	10.20	5.90	9571.86	5359.74	11.60	5.42	10106.28	5244.56	13.03	0.0304	4.98	10655.21	5115.29	14.46	4.50	11218.66	4916.38	16.03			
	0.0423	5.39	8917.17	4944.67	11.25	4.99	9429.32	4854.62	12.60	4.52	9955.78	4712.19	14.05	0.0423	4.20	10496.54	4568.66	15.47	3.82	11051.60	4383.26	16.96			
	0.0551	4.63	9269.71	4496.91	13.51	4.32	9802.11	4419.85	14.82	3.94	10349.38	4252.42	16.34	0.0551	3.60	10911.52	4082.87	17.82	3.24	11488.52	3843.28	19.45			
n-Heptane	0.0135	41.98	13272.06	10972.46	6.51	37.02	14034.34	10903.64	8.62	32.09	14817.91	10760.88	10.87	0.0135	28.79	15622.76	10703.1	12.84	25.10	16448.89	10534.53	15.04			
	0.0283	30.02	15874.63	9988.28	16.67	25.73	16786.39	9805.25	19.22	21.68	17723.61	9543.51	21.92	0.0283	19.34	18686.28	9435.16	24.14	16.10	19674.41	9083.58	26.94			
	0.0414	24.58	17419.58	9401.06	22.71	20.95	18420.08	9184.19	25.43	17.44	19448.50	8869.67	28.35	0.0414	16.13	20504.87	8670.64	30.89	12.45	21589.17	8243.21	33.95			
Cyclohexane	0.0150	27.62	17315.89	9744.00	21.44	21.93	18310.43	9323.38	24.75	18.84	19332.74	9109.18	27.40	0.0150	16.29	20382.81	8889.16	30.00	13.91	21460.66	8605.05	32.70			
	0.0300	18.94	17689.17	8635.92	25.64	15.41	18705.15	8256.99	28.77	13.16	19749.49	7994.81	31.50	0.0300	11.17	20822.20	7686.63	34.28	9.48	21923.28	7351.52	37.06			
	0.0455	14.95	18446.09	7940.65	29.75	12.38	19505.54	7597.29	32.79	10.38	20594.58	7260.16	35.73	0.0455	8.65	21713.19	6874.33	38.73	7.35	22861.38	6518.01	41.57			
Chloroform	0.0859	2.32	6781.19	2474.83	12.19	2.21	7170.67	2391.23	13.16	2.09	7571.02	2282.41	14.17	0.0859	1.95	7982.25	2130.79	15.27	1.78	8404.35	1888.30	16.57			
	0.1199	2.06	8419.46	2116.92	17.85	1.95	8903.04	2023.19	18.94	1.81	9400.11	1837.84	20.27	0.1199	1.65	9910.69	1596.90	21.70	1.49	10434.76	1306.15	23.22			
	0.1623	1.81	9642.98	1739.34	22.38	1.70	10196.83	1610.76	23.64	1.56	10766.14	1372.49	25.17	0.1623	1.40	11350.91	1076.38	26.82	1.25	11951.15	736.75	28.52			
Methyl-isobutyl ketone	0.1465	7.14	13863.08	5769.71	22.92	6.22	14659.31	5518.85	25.17	5.44	15477.77	5252.93	27.40	0.1465	4.78	16318.46	4985.64	29.58	4.17	17181.38	4666.32	31.83			
	0.1906	6.58	14868.86	5531.30	26.44	5.66	15722.85	5235.04	28.88	4.89	16600.69	4923.46	31.29	0.1906	4.26	17502.37	4617.40	33.63	3.70	18427.90	4278.33	35.99			
	0.2402	6.02	15200.66	5269.69	28.12	4.89	16073.71	4956.67	30.61	4.45	16971.14	4627.80	33.08	0.2402	3.84	17892.94	4283.87	35.52	3.368	18839.12	3956.37	37.86			
Trichloroethylene	0.1022	3.91	10431.01	4006.29	18.19	3.61	11030.12	3871.56	19.71	3.32	11645.95	3723.46	21.23	0.1022	2.95	12278.51	3443.85	23.06	2.62	12927.80	3144.44	24.88			
	0.1790	3.15	13075.06	3372.98	27.47	2.84	13826.02	3146.34	29.41	2.46	14597.95	2786.86	31.65	0.1790	2.21	15390.86	2521.33	33.59	1.90	16204.73	2104.03	35.87			
	0.2500	2.77	14817.01	2987.18	33.50	2.44	15668.03	2687.42	35.74	2.08	16542.80	2277.14	38.23	0.2500	1.84	17441.34	1945.71	40.44	1.56	18363.64	1446.05	43.03			
Benzene	0.0576	5.99	12774.36	5253.54	21.30	5.32	13508.06	5046.34	23.30	4.73	14262.24	4819.84	25.30	0.0576	4.11	15036.90	4505.27	27.49	3.68	15832.06	4255.13	29.45			
	0.1193	4.34	15335.45	4309.89	31.22	3.82	16216.25	4043.65	33.52	3.23	17121.63	3639.70	36.13	0.1193	2.77	18051.61	3242.53	38.65	2.43	19006.18	2906.81	40.95			
	0.1818	3.43	16828.56	3617.56	37.41	2.97	17795.11	3282.41	39.96	2.51	18788.64	2858.52	42.69	0.1818	2.12	19809.17	2389.13	45.47	1.80	20856.68	1926.21	48.15			
Toluene	0.1284	6.61	13645.34	5545.10	22.94	5.74	14429.06	5274.90	25.21	5.09	15234.66	5047.86	27.30	0.1284	4.46	16062.15	4760.11	29.50	3.89	16911.51	4435.88	31.73			
	0.1998	5.59	15014.02	5054.18	28.20	4.79	15876.35	4731.43	30.69	4.13	16762.76	4396.37	33.14	0.1998	3.58	17673.24	4063.75	35.52	3.14	18607.81	3735.74	37.83			
	0.2653	4.98	16133.85	4714.48	32.34	4.23	17060.50	4356.45	34.98	3.58	18013.02	3957.69	37.67	0.2653	3.12	18991.41	3627.02	40.10	2.66	19995.68	3203.28	42.71			
Ethylbenzene	0.2279	8.31	16517.50	6217.46	29.17	7.00	17466.18	5874.90	31.92	6.03	18441.35	5575.58	34.48	0.2279	5.13	19443.01	5207.35	37.15	4.38	20471.16	4827.14	39.79			
	0.3154	7.61	17668.43	5958.21	33.16	6.29	18683.22	5552.36	36.16	5.30	19726.34	5172.27	39.00	0.3154	4.52	20797.79	4807.89	41.73	3.83	21897.58	4387.18	44.54			
	0.4016	7.10	18435.72	5753.85	35.91	5.84	19494.58	5328.03	39.01	4.85	20583.00	4898.64	42.03	0.4016	4.13	21700.98	4512.27	44.86	3.47	22848.53	4068.49	47.77			
Chlorobenzene	0.2328	5.81	15511.72	5164.29	29.30	4.94	16402.64	4825.33	31.88	4.21	17318.43	4459.66	34.46	0.2328	3.60	18259.10	4078.73	37.01	3.22	19224.64	3823.01	39.17			
	0.3390	5.09	15698.36	4779.95	30.92	4.34	16600.00	4430.11	33.51	3.73	17526.81	4086.75	36.02	0.3390	3.17	18478.79	3672.89	38.64	2.80	19455.95	3360.17	40.94			
	0.4487	4.79	16590.08	4601.44	33.95	4.04	17542.93	4214.24	36.70	3.48	18522.38	3864.93	39.28	0.4487	2.93	19528.45	3422.51	42.04	2.53	20561.11	3033.31	44.58			

$$\bar{S}_1^E = \frac{\bar{H}_1^E - \bar{G}_1^E}{T} \quad (7)$$

으로부터 결정되었다. 용매(1)/PMA(2)계의 용매의 부분물 과잉 엔탈피 (\bar{H}_1^E)는 활동도계수와 온도의 diagram으로부터 결정되었고, cyclohexane (1)/PMA(2)계에 대하여 Fig. 1에 대표적으로 도시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 활동도계수와 온도의 상관관계가 실험온도 범위 내에서 선형임을 알 수 있었고, 또한 다른 9개의 2성분계에 대해서도 동일한 결과를 얻었다. 따라서 식 (5)의 미분항은 활동도계수와 온도의 기울기로 대체될 수 있었다. 결정된 부분물 과잉 엔탈피와 함께 나머지 부분물 과잉 특성치들을 Table 1에 나타내었다. 식 (4)에서 사용된 순수한 용매의 포화증기압(P_i^s)은 Antoine[19]식을 사용하였고, second virial coefficient(B_{11})는 Tsionopoulos[20]식을 사용하여 계산하였다. 또한, j , P_i , Ψ 등은 Conder와 Pumell[7]의 문헌에 상세하게 표현되어 있어서 본 연구에서는 표현을 생략하고, 주요 상관관계식만 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 중량분율 기준의 UNIFAC-FV모델

Oishi와 Prausnitz의 UNIFAC-FV모델[14]은 전형적으로 고분자용액계에서 용매의 활동도를 예측하기 위해서 사용되어져 왔다. 이 모델에 의하여 본 연구의 용매(1)/PMA(2)계에 대하여 중량분율기준으로 용매의 활동도를 원래의 UNIFAC-FV모델은 다음식

$$\ln A_1 = \ln A_1^c + \ln A_1^R + \ln A_1^{FV} \quad (8)$$

으로 나타낼 수 있다. 식 (8)에서 combinatorial항은 식 (9)

$$\ln A_1^c = \ln \Phi_1' + \Phi_2' + \frac{Z}{2} M_1 q_1 \ln \frac{\Phi_1'}{\Phi_1} - \frac{Z}{2} M_1 q_1 \left(1 - \frac{\Phi_1'}{\Phi_1} \right) \quad (9)$$

$$\Phi_i' = \frac{\gamma_i' w_i}{\sum_j \gamma_j' w_j}, \quad \Theta_i' = \frac{q_i' w_i}{\sum_j q_j' w_j} \quad (10)$$

$$\gamma_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k v_k^{(i)} R_k, \quad q_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (11)$$

으로 나타낼 수 있고, residual항은 다음 식 (12)-(14)

$$\ln A_1^R = \sum_k v_k^{(1)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)}] \quad (12)$$

$$\ln \Gamma_k = M_k Q_k' \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m' \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\Theta_m' \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n' \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (13)$$

$$\Theta_m' = \frac{\Theta_m' W_m}{\sum_n \Theta_n' W_n}, \quad \Psi_{mn} = \exp \left[-\frac{a_{mn}}{T} \right], \quad Q_k' = \frac{Q_k}{M_k} \quad (14)$$

으로 표현되고, free volume항은 식 (15)-(16)

$$\ln A_1^{FV} = 3C_1 \ln \left[\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_M^{1/3} - 1} \right] - C_1 \left[\left(\frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_M} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}_1^{1/3}} \right)^{-1} \right] \quad (15)$$

$$\tilde{v}_1 = \frac{v_1}{15.17 b r_1^3}, \quad \tilde{v}_M = \frac{v_1 w_1 + v_2 w_2}{15.17 b (r_1^3 w_1 + r_2^3 w_2)} \quad (16)$$

으로 나타낼 수 있다. 먼저 식 (8)-(16)들을 사용하여 Oishi와 Prausnitz가 추천한 바와 같이 $C_1=1.1$ 로 고정시켜 유한농도에서의 용매의 활동도계수를 예측하였으나 만족스런 결과를 얻지 못하였다. Oishi와 Prausnitz의 UNIFAC-FV모델[14]은 실험치와 예측치의 평균오차에서

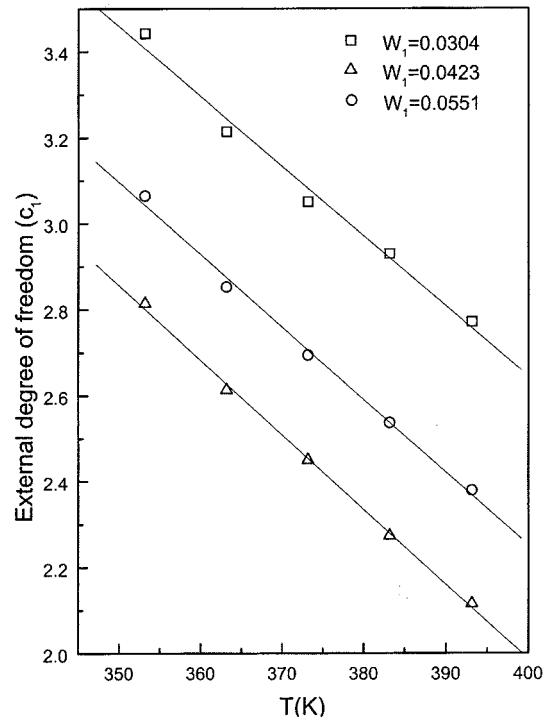


Fig. 2. Dependence of temperature on the external degree of freedoms for acetone(1)/poly(methyl acrylate)(2) system.

활용한 결과를 보였으나 모든 고분자용액계에 적용하는데는 한계를 가지고 있었다. 그러므로 original UNIFAC-FV모델에 적용 유연성을 주기 위해서 식 (9), (12), (15)를 식 (8)에 대입한 후, 측정된 활동도를 이용하여 실험온도 범위 내에서 식 (8)의 외부자유도와 온도의 상관관계를 PMA를 포함하는 10개의 2성분계 중 대표적으로 acetone(1)/PMA(2)계에 대하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 외부자유도는 실험온도 범위에서 선형적으로 나타나 다음 식 (17)

$$C_1 = A + BT \quad (17)$$

으로 나타낼 수 있으며, 나머지 9개의 2성분계도 동일한 경향으로 나타났다. 식 (17)의 파라미터(A, B)는 group별 파라미터와 함께 활동도와 중량분율을 식 (8)에 상호 연관시켜 추산되었다. 사용된 알고리즘은 Marquardt 방법[21]이었으며, 추산된 파라미터(A, B)는 Table 2에 나타내었다. 계산에 사용된 UNIFAC 파라미터는 문헌값[22]을 그대로 사용하였다. 용매와 고분자의 liquid molar volume(v_i^*)은 Rackett식[23]과 Elbro 등[24]의 방법으로 각각 추산하여 사용하였고, characteristic specific volume(v_i^*)은 Oishi와 Prausnitz[14]의 방법으로 추산하여 사용하였다.

3-2. 부분물 과잉성질 예측

고분자용액에서 용매의 부분물 과잉성질들(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)을 예측할 수 있는 모델들은 기본적 열역학 관계식 (5)-(7)과 수정된 UNIFAC-FV모델을 연관시켜 표현할 수 있었다. 부분물 과잉엔탈피(\bar{H}_1^E)의 결과식은 식 (5)와 수정된 UNIFAC-FV모델에 의하여 다음식

$$\bar{H}_1^E = -RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln \Omega_1^R}{\partial T} \right)_{P,w} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_1^{FV}}{\partial T} \right)_{P,w} \right] \quad (18)$$

으로 나타낼 수 있으며, \bar{G}_1^E 는 식 (8)을 식 (6)에 대입하여 나타낼 수 있고, \bar{S}_1^E 는 식 (8)을 식 (7)에 대입하여 나타낼 수 있다.

Table 2. Parameters estimated by modified UNIFAC-FV model for solvent(1)/poly(methyl acrylate)(2) systems

Solvents	w_1	A	B
Acetone	0.0304	4.1473	-0.0107
	0.0423	4.3862	-0.0119
	0.0551	4.8464	-0.0136
n-Heptane	0.0142	5.2189	-0.0123
	0.0257	6.0506	-0.0156
	0.0375	7.4676	-0.0202
Cyclohexane	0.0150	10.2177	-0.0213
	0.0300	11.2193	-0.0251
	0.0455	12.6202	-0.0295
Chloroform	0.0859	4.5596	-0.0100
	0.1199	6.1240	-0.0147
	0.1623	7.8890	-0.0199
Methylisobutylketone	0.1465	14.2449	-0.0330
	0.1906	18.6599	-0.0439
	0.2402	23.8678	-0.0566
Trichloroethylene	0.1022	8.2095	-0.0174
	0.1790	12.2814	-0.0290
	0.2500	16.8097	-0.0416
Benzene	0.0576	8.0697	-0.0193
	0.1193	12.7665	-0.0331
	0.1818	18.5253	-0.0497
Toluene	0.0955	9.4851	-0.0256
	0.1379	13.5173	-0.0370
	0.1856	17.9187	-0.0496
Ethylbenzene	0.1812	19.8914	-0.0513
	0.2418	26.6800	-0.0690
	0.3128	36.7666	-0.0951
Chlorobenzene	0.2328	22.1621	-0.0508
	0.3390	33.0279	-0.0768
	0.4487	54.6932	-0.1279

추산된 파라미터(A, B)는 PMA를 포함하는 고분자용액계에서 각 용매의 부분몰 과잉성질(\bar{H}_1^E , \bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)들을 예측하기 위해서 확장되었다. 식 (17)에 포함된 추산파라미터(A, B)와 모델의 group별 파라미터를 각각의 식 (5)-(7)에 확장시켜 PMA를 포함한 고분자용액 중의 용매의 부분몰 과잉성질들을 각각의 모델들에 의하여 예측하였고, 그 결과를 실험치와 비교하여 평균오차범위를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 실험치와 예측치는 부분몰 과잉엔탈피(\bar{H}_1^E) 경우는 약간의 예측오차가 발생하였으나 나머지 부분몰 과잉성질(\bar{G}_1^E , \bar{S}_1^E)의 경

우는 양호한 일치치를 보이는 결과로 나타나 PMA를 포함한 고분자용액의 용매의 부분몰 과잉성질을 성공적으로 예측할 수가 있었다.

4. 결 론

유한 농도를 갖는 용매(1)/PMA(2)계에 대한 용매의 열역학적특성치(활동도계수, 부분몰 과잉성질)를 IGC를 통하여 간접적으로 측정하여 새로운 데이터를 제공할 수 있었다. 측정된 실험데이터에 의하여 original UNIFAC-FV모델의 외부자유도를 $C_1=A+BT$ 로 경험적으로 수정할 수 있었고, 이 관계식을 이용하여 부분몰 과잉성질을 예측할 수 있는 모델을 제시할 수 있었다. 또한 활동도와 용매의 중량분율을 UNIFAC-FV모델에 상호 연관시켜 파라미터(A, B)를 추산하였고, 추산된 파라미터는 용매(1)/PMA(2)계에 대한 용매의 부분몰 과잉성질을 예측하기 위해서 확장되었다. 예측된 부분몰 과잉 Gibbs 에너지(\bar{G}_1^E)와 부분몰 과잉 엔탈피(\bar{H}_1^E)는 만족할 만한 예측오차 범위를 나타냈으나 부분몰 과잉 엔트로피(\bar{S}_1^E)는 일관성 있는 실험오차 범위를 나타내지 않아 예측 오차를 줄이는 개선의 여지가 남아있으나 본 연구에서 시도한 결과는 만족할 만한 결과로 나타났다.

감 사

본 연구는 2000년 광운대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어졌습니다. 연구진들은 이에 감사드립니다.

사용기호

- A_1 : activity of component 1 based on weight fraction [-]
- a_{mn} : UNIFAC group interaction parameter between group m and n [K]
- A, B : parameters on external degree of freedom [-]
- B_{11} : the 2nd virial coefficient [-]
- b : proportionality factor of order unity [b=1.28]
- C_1 : external degree of freedom of the component 1 [-]
- C_s : concentration of solvent [mole · m⁻³]
- \bar{G}_1^E : partial molar excess Gibbs energy [KJ/mol]
- \bar{H}_1^E : partial molar excess enthalpy [KJ/mol]
- J_3^4 : James-Martin factor [-]
- M_1, M_i, M_k : molecular weight of component 1, i and group k [Kg/mol]
- m_2 : weight of polymer [g]
- P_1, P_p, P_1^S : pressure of column output and solvent on stationary phase,

Table 3. Average deviations between experimental and predicted value of partial molar excess properties for solvent(1)/poly(methyl acrylate) systems at 353.15-393.15 K

Solvents	w_1	\bar{H}_1^E	Ave. dev.	\bar{G}_1^E	Ave. dev.	\bar{S}_1^E	Ave. dev.
Acetone	0.0304-0.0551	2.33-8.77	4.20	0.48-0.88	0.65	4.07-18.55	8.32
n-Heptane	0.0142-0.0375	6.51-16.96	9.18	6.59-10.57	8.74	5.22-21.99	9.97
Cyclohexane	0.0150-0.0455	3.72-22.34	13.10	0.15-0.45	0.28	6.27-14.53	10.45
Chloroform	0.0859-0.1623	4.12-18.67	11.87	1.96-5.82	3.37	4.64-24.62	15.02
Methylisobutylketone	0.1465-0.2402	2.25-19.48	8.06	0.23-0.46	0.35	3.35-27.16	10.83
Trichloroethylene	0.1022-0.2500	1.89-23.50	12.72	1.09-3.05	1.79	2.18-32.61	16.68
Benzene	0.0576-0.1818	0.38-20.99	10.26	0.99-1.23	1.08	0.23-30.18	13.93
Toluene	0.0955-0.1856	5.15-19.04	10.99	17.44-27.65	22.62	1.62-35.35	14.73
Ethylbenzene	0.1812-0.3128	5.28-12.21	7.29	13.36-24.36	18.83	5.43-18.73	10.25
Chlorobenzene	0.2328-0.4487	6.20-22.21	17.44	0.23-0.73	0.49	7.47-29.05	17.32
Ave. dev.			10.51		5.79		12.75

	saturated vapor pressure [KPa]
Q_{He}	: flow rate of pure carrier gas at the column pressure [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
$q(P)$: distribution isotherm of solvent at column pressure p [mole $\cdot \text{g}^{-1}$]
q'_1, q'_i, q'_j	: respectively and van der Waals surface area of component (per unit mass) [-]
Q_k, Q'_k, Q'_m, Q'_n	: molar group volume of group k and molar group volume of group k, m, n per unit mass respectively [-]
R	: gas constant [$\text{Kpa} \cdot \text{cm}^{-3} \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$][$\text{KJ/mol} \cdot \text{K}$]
R_k, R'_k	: molar group volume parameter and molar group volume parameter of group k per unit mass respectively
r'_1, r'_i, r'_j	: van der waals volume of component 1, i and j(per unit mass) [-]
\bar{S}_1^E	: partial molar excess entropy [$\text{KJ/mol} \cdot \text{K}$]
T	: experimental temperature [K]
T_1, T_f	: experimental, room temperature [K]
t_s, t_a	: retention time of solvent and air [s]
V_s, V_a	: retention volume of solvent and air [cm^3]
v_1, v_2	: liquid molar volume of component 1, 2 [cm^3/mol]
\tilde{v}_1, \tilde{v}_M	: reduced liquid molar volume of component 1, M and mixture [-]
W_m, W_n	: weight fraction of group m, n [-]
w_1, w_i, w_j, w_p	: weight fraction of component 1, 2, i, j [-]
z	: coordination number($z=10$)

그리이스 문자

$A_1, A_1^c, A_1^R, A_1^{FV}$: activity of component 1(combination term, residual term, free volume term based on weight fraction component 1)
$\Gamma_k, \Gamma_k^{(i)}$: activity coefficient of the group k and group k of pure component [-]
Θ_m, Θ_n	: surface area fraction of the group m, n [-]
$\Omega_1^R, \Omega_1^{FV}$: activity coefficient of the component 1(residual term, free volume term base on weight of component) [-]
Ψ	: true value of solvent mole fraction on phase [-]
$\Psi_{km}, \Psi_{nk}, \Psi_{nm}$: interaction parameter of the group k, m, n [-]
Φ_1, Φ_2, Φ_i	: segment fraction of the component 1, 2, i [-]
$v_k^{(1)}, v_k^{(i)}$: number group of type k in molecule 1, i [-]
θ'_1, θ'_i	: surface fraction of the component 1, i [-]

상첨자

(1)	: standard state(pure component)
4	: number of James-Martin factor
C	: combinational
E	: excess
FV	: free volume

R	: residual
S	: standard
-	: partial
~	: reduced

하첨자

1, 2, i, j	: molecule 1, 2, i and j
M	: mixture
k, m, n	: group k, m and n
P, w	: constant pressure and weight fraction

참고문헌

- Smidsord, O. and Guillet, J. E.: *Macromolecules*, **2**, 272(1969).
- Galin, M.: *Polymer*, **24**, 865(1983).
- Schuster, R. H., Grater, H. and Contox, H. J.: *Macromolecules*, **17**, 619(1984).
- Galin, M. and Maslin, ko. L.: *Macromolecules*, **18**, 2191(1985).
- Kim, N. H., Choi, B. G. and Choi, J. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 129 (1996).
- Kim, N. H., Won, Y. S. and Choi, J. S.: *Fluid Phase Equilibria*, **146**, 223(1998).
- Conder, J. R. and Purnell, J. H.: *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1505(1968a).
- Conder, J. R. and Purnell, J. H.: *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3100(1968b).
- Conder, J. R. and Purnell, J. H.: *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 824(1969a).
- Conder, J. R. and Purnell J. H.: *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 839(1969b).
- Patterson, O.: *Macromolecules*, **2**, 672(1962).
- Brockmeier, N. F., Mccoy, R. W. and Meyer, J. A.: *Macromolecules*, **5**, 464(1972).
- Choi, J. S., Tochigi, K. and Kojima, K.: *Fluid Phase Equilibria*, **111**, 143 (1995).
- Oishi, T. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **17**, 333 (1978).
- Holten-Anderson, J., Rasmussen, P. and Fredenslund, Aa.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1382(1987).
- Chang, Y. H. and Bonner, D. C.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 2457(1975).
- Newman, R. D. and Prausnitz, J. M.: *J. Phy. Chem.*, **76**, 1492(1972).
- Hao, W., Elbro, H. S. and Alessi, P.: DECHEMA Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt, Vol. XIV, Part 2-3(1992).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids," McGrawHill, 4th Ed., 1987.
- Tsonopoulos, C.: *AIChE J.*, **20**, 263(1974).
- Marquardt, D. M.: *J. Coc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431(1963).
- Gmehling, J., Rasmussen, P. and Fredenslund, Aa.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **32**, 118(1982).
- Rackett, H. G.: *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 514(1970).
- Elbro, H. S., Fredenslund, Aa. and Rasmunssen, P.: *Ind, Eng. Chem. Res.*, **30**, 2576(1991).