

PRSV 상태방정식을 이용한 고분자 수용액 계의 기액 평형

Vapor-Liquid Equilibria in Aqueous Polymer Solutions using a PRSV Equation of State

임 영 민* 김 미 경** 김 기 창***
Leem, Young-Min Kim, Mi-Kyung Kim, Ki-Chang

Abstract

In this work, we calculated the vapor-liquid equilibrium of aqueous polymer solutions by using PRSV equation of state combined with G^{ex} mixing rules(HVO, MHV1, MHV2, LCVM). From the comparison of calculated results with experimental data obtained from literature, we found that calculation results by using MHV1 mixing rule have showed small range of error than HVO, MHV2 and LCVM mixing rules. Calculation results by using the combination of MHV1 mixing rule and UNIFAC-FV model have showed the best result for selected aqueous polymer solutions.

키워드 : 고분자 수용액, 기액평형, PRSV 상태방정식, G^{ex} 혼합법칙

Keywords : Aqueous polymer solution, Vapor-Liquid equilibrium, PRSV equation of state, G^{ex} mixing rules

1. 서론

고분자 용액의 상평형은 오랜 기간 동안 많은 연구자들이 관심을 가져온 연구 분야이며 주로 산업적 이용이 높은 비수용성 고분자 용액계에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 최근에 들어 수용성 고분자의 다양한 기능에 의하여 그 이용이 중요시 됨에 따라 수용성 고분자 용액의 상평형에도 많은 연구가 진행되고 있다.[1] 수용성 고분자는 폐수처리공정, 생물산업공정, 제지공정, 의약공정, 식품공정 및 화장품 등과 같은 생활용품 제조공정 등과 같이 여러 공정에 걸쳐 다양한 기능과 용도로 사용되므로, 위와 같은 각 공정의 설

계 및 운전에는 상평형 관계가 필요하다.[1,2]

고분자 용액의 상평형 관계를 정의하기 위하여는 고분자 용액에서 용매의 활동도에 관한 이론적 관계가 필요하다. 고분자 용액에서 활동도에 관한 관계로는 Flory-Huggins[3]식이 제안된 이후 고분자 용액론에 근거하여 수많은 이론적 관계가 제안되어 왔으며, 또한 상태방정식에 관한 연구가 발전되어 여러 종류의 정교한 상태방정식을 이용하여 고분자 용액의 상평형을 해석하는 연구에도 많은 연구자들이 관심을 가져 왔다.[1,2]

본 연구에서는 상태방정식을 이용하여 고분자 수용액의 기액 평형 관계를 해석하였으며, 상태방정식으로는 Stryjek 과 Vera가 Peng-Robinson 상태방정식을 수정하여 제안한 PRSV 상태방정식을 사용하였다.[4] 상태방정식을 이용하여 상평형 관계를 정의하기 위하여 혼합법칙 관계가 필요하며 여러종류의 혼합법칙이 발표된 바 있으나 최근에

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

는 Huron과 Vida이 제안한 G^{ex} 혼합법칙(HVO)이 주로 사용되고 있다. 이 계통의 혼합법칙으로는 Huron-Vidal의 혼합법칙이 제안된 후 변형된 MHV1, MHV2 및 LCVM 등의 혼합법칙이 발표된 바 있다. 본 연구에서는 고분자 수용액 계의 기액 평형을 PRSV상태 방정식과 위에서 언급된 바 있는 여러 종류의 G^{ex} 혼합법칙으로 해석하여 고분자 수용액 계의 기액 평형 관계에 혼합법칙이 미치는 영향을 검토하여 보고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 상태방정식

본 연구에서는 Pen-Robinson 상태방정식을 Stryjek 과 Vera 가 수정한 다음과 같은 PRSV상태방정식을 사용하였다.[4]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1)$$

이때 위의 식의 a, b 는 상태방정식 파라미터이다. 순수 성분에 적용되는 경우 a, b 파라미터는 다음과 같이 정의되며

$$a = (0.457235R^2 T_c^2 / P_c) a \quad (2)$$

$$b = 0.077796 RT_c / P_c \quad (3)$$

$$a = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

$$k = k_0 + k_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \quad (5)$$

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3 \quad (6)$$

혼합물에 적용되는 경우 $a(=a_m), b(=b_m)$ 는 혼합법칙에 의하여 정의된다.

고분자의 상태방정식 파라미터

고분자의 경우에는 임계 물성치가 정의되어 있지 않아 위의 식(2)-(6)의 관계에 의하여 상태방정식의 파라미터 a, b 값을 정의할 수가 없으며, 고분자 물질과 같이 임계 물성치를 정의하기 어려운 물질에 대하여 상태방정식 파라미터 a, b 의 값을 정의하는 방법으로는 Orbey 와 Sandler [5]가 제안한 방법이 있다. Orbey와 Sandler, Kalospiros 와 Tassios는 질량단위의 b 값이 고분자의 분자량에 독립적이라는 것을 관찰하였다. 또한 Bertucco 와 Mio는 b/Mw_n 의 비를 추산하였다. 이 값을 이용하여 Orbey 등은 다음과 같은 실험적 관계를 제시하였다.

$$\frac{b}{V} = 0.95 - \frac{\exp(-1000/\xi)}{1 + \exp(-1000/\xi)} \quad (7)$$

ξ 는 중합도를 나타내며 수 평균 분자량을 반복단위의 분자량으로 나눈 것으로 정의된다. 위의 식을

몰 단위의 수식으로 변환하면 아래와 같다.

$$b = [0.95 - \frac{\exp(-1000/\xi)}{1 + \exp(-1000/\xi)}] \times \tilde{V} \times Mw_w \quad (8)$$

한편, 분포도(I)는 다음과 같이 정의된다.

$$I = \frac{Mw_w}{Mw_n} \quad (9)$$

(9)식을 (8)식에 적용하여 다시 정리하면 다음과 같이 표현된다.

$$b = [0.95 - \frac{\exp(-1000/\xi)}{1 + \exp(-1000/\xi)}] \times \tilde{V} \times I \times Mw_n \quad (10)$$

고분자에 대한 상태방정식 파라미터 a 는 Orbey와 Sandler, Kontogeorgis 등이 제안한 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$a = \frac{RTI(\tilde{V}/b)^2 + 2(\tilde{V}/b) - 1}{(\tilde{V}/b) - 1} \quad (11)$$

플게시티(fugacity)계수

고분자 수용액에서 용매인 물의 플게시티는 다음과 같은 관계로부터 얻을 수 있다.

$$\ln \hat{\phi} = \int_V^\infty [(\frac{\partial P}{\partial n_1})_{T,V,n_m} - \frac{RT}{V}] dV - RT \ln Z^l \quad (12)$$

위의 식에 포함된 $(\frac{\partial P}{\partial n_1})_{T,V,n_m}$ 항은 상태방정식을 편미분하여 얻을 수 있다. 본 연구에서 사용한 식(11)의 PRSV 상태방정식을 편미분하고, 위의 식(12)관계로부터 다음과 같이 표현되는 플게시티계수에 관한 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \hat{\phi} = \frac{\bar{b}}{\bar{b}_m} (Z-1) - \ln \frac{(V-b_m)Z}{V} + \frac{a_m/b_m RT}{\epsilon - \sigma} (1 + \frac{\bar{a}}{a_m} - \frac{\bar{b}}{b_m}) \quad (13)$$

이때 위의 식의 a_m, b_m 은 혼합물에서 상태방정식 파라미터이며, \bar{a}, \bar{b} 는 각각 a_m 과 b_m 을 몰수에 관하여 편미분한 값을 나타낸다.

2.2 혼합법칙

혼합법칙은 혼합물에서 상태방정식 파라미터인 a_m, b_m 을 정의하는 방법이며, Van der Waals의 혼합법칙이 발표된 후 지금까지 수많은 혼합법칙이 개발되었고 현재도 개발중인 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 발표된 여러 종류의 혼합법칙 중 G^{ex} 개념을 도입한 혼합법칙을 이용하여 고분자 수용액의 기액 상평형을 계산해 보고자 하였다

G^{ex} 혼합법칙은 상태방정식에 의한 기액평형 계산이 일반적으로 고압범위에는 잘 적용되나 저압범위에는 잘 적용되지 않는 단점을 보완하기 위하여 개발된 혼합법칙으로, G^{ex} 값을 저압영역에서 기액평형 및 액액평형 관계를 위하여 개발된 활동도 모델인 UNIFAC이나 ASOG 모델 등에 의하여 얻는 것이 적합한 것으로 보고되어 왔다.

본 연구에서는 이러한 G^{ex} 혼합법칙 중 HVO, MHV1, MHV2 및 LCVM 등 네가지의 혼합법칙을 사용하여 고분자 수용액의 기액 평형을 계산해 보고자 하였다.

Huron-Vidal 혼합법칙

Huron-Vidal(HVO) 혼합법칙은 G^{ex} 형태의 혼합법칙 중에서 가장 먼저 개발되었으며[6], 분자의 크기와 관계가 있는 b_m 항은 van der waals 혼합법칙과 같은 관계를 사용하였고 분자간의 인력을 고려한 a_m 부분만 수정한 혼합법칙으로 개념적으로는 P를 무한대로 접근하였을 시 액상에 적용 가능하게 만든 혼합법칙이다.

$$a_m = b_m \left[\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) + \frac{G^{ex}}{c} \right]$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (14)$$

윗 식의 a_i, b_i 는 순성분의 상태방정식 파라미터이며, a_m, b_m 은 혼합물에서의 파라미터이다. 또한 윗식에서 c 값은 상태방정식의 종류에 따라 다른 값을 갖는 상수값으로 PRSV 상태방정식의 경우 $c = -0.62323$ 이다.

수정된 Huron-Vidal 1차 혼합법칙

1990년에 Michelsen이 HVO 혼합법칙을 처음으로 수정한 혼합법칙이다. α 함수를 새롭게 도입함으로써 α 가 q_1 파라미터에 1차적으로 의존한다고 하여 수정된 Huron-Vidal 1차 혼합법칙이라고 명명되었으며, 다음과 같은 관계를 갖는다.[7]

$$\frac{G^{ex}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + q_1 (a_m - \sum_i x_i a_i)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (15)$$

$$\alpha_m = \frac{a_m}{b_m RT}, \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (16)$$

수정된 Huron-Vidal 2차 혼합법칙

Dahl과 Michelsen은 1990년에 HVO를 수정하여 두개의 파라미터를 가지는 MHV2(modified

Huron-Vidal second order) 혼합법칙을 제안하였다.[8] 이 혼합법칙에서는 q_1, q_2 파라미터가 α 함수에 대하여 2차적 관계를 가진다. 혼합법칙의 관계는 다음과 같다.

$$q_1 (a_m - \sum_i x_i a_i) + q_2 (a_m^2 - \sum_i x_i a_i^2)$$

$$= \frac{G^{ex}}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (17)$$

LCVM 혼합법칙

Boukouvelas는 Vidal의 연구와 Michelsen의 연구 결과를 토대로 1994년에 LCVM(Linear combination Vidal and Michelsen) 혼합법칙을 제안하였다.[9] 이 혼합법칙은 분자크기의 차가 큰 계에 적용하기 용이한 것으로 보고 되어 있으며 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{a_m}{b_m RT} = \left(\frac{\lambda}{c^*} + \frac{1-\lambda}{q_1} \right) \frac{G^{ex}}{RT}$$

$$+ \frac{1-\lambda}{q_1} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (18)$$

2.3 G^{ex} 계산에 사용된 활동도 모델

앞서의 혼합법칙의 관계식에 포함된 G^{ex} 항은 다음과 같은 관계에 의하여 정의될 수 있으며

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{a_i}{x_i} \right) \quad (19)$$

이때 윗식에 포함된 활동도 a_i 는 액상의 활동도에 관한 모델인 NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, ASOG 등의 모델에 의하여 얻을 수 있다.

본 연구에서는 고분자 용액의 활동도에 관한 모델로 자주 사용되고 있는, UNIFAC과 ASOG 모델에 자유부피 [3]의 기여를 고려한 UNIFAC-FV 모델과 ASOG-FV [2]모델 두 종류를 사용하였다.

UNIFAC-FV 모델

UNIFAC-FV식은 액상 혼합물내에서 활동도계수를 분자들의 모양과 크기에 기여하는 결합부분(combination part) 및 그룹간의 상호 작용력에 기인하는 잔류부분(residual part)과 자유부피부분(Free-volume part)의 기여항의 합으로 정의하고

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^{FV} \quad (20)$$

결합부분(combination term)은 다음과 같은 관계로 표현되고

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (21)$$

잔류부분(residual term)은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{\zeta_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{\zeta_k}\right)\right] \quad (22)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}, L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (23)$$

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

$$e_{ki} = \frac{\nu_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (24)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk}, \quad \theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\zeta_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (25)$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (26)$$

$$R_k = V_{wk}/15.17, Q_k = A_{wk}/(2.5 \times 10^9) \quad (27)$$

위의 (27)식에서 그룹매개변수 R_k, Q_k 는 van der Waals 그룹부피 (V_{wk})와 표면적 (A_{wk})으로부터 얻어진다. 또한 자유부피 기여항은 낮은 압력 범위에서 적용 가능한 다음과 같은 Flory의 관계식을 사용할 수 있다.

$$\ln \gamma_i^{FV} = 3c_i \ln \left[\frac{(\tilde{V}_i^{1/3} - 1)}{(\tilde{V}_M^{1/3} - 1)} \right] - c_i \left[\left(\frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}_M} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{V}_i^{1/3}} \right)^{-1} \right] \quad (28)$$

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i}{V_i^*} = \frac{V_i}{15.17 \times d \times r_i}$$

$$\tilde{V}_M = \frac{\sum_i V_i w_i}{\sum_i V_i^* w_i} \quad (29)$$

위의 식에서 $3c_i$ 는 성분*i*에 따른 외부자유도 (external degree of freedom)이고 d 는 형상인자 (geometric factor)이다. c_i 와 d 는 계에 따라 다르게 나타나는 변수이지만 대부분의 경우에 각각 1.1과 1.28로 고정되어 사용되고 있다.

ASOG-FV 모델

ASOG-FV 모델의 활동도 계수는 결합 (combin-

atorial)부분은 Flory-Huggins 관계식을 사용하고, 분자상호작용에 의한 잔류부분(residual)은 Wilson 식을 사용하여 자유부피부분(Free-Volume part)을 추가함으로써 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G + \ln \gamma_i^{FV} \quad (30)$$

ASOG-FV 에서의 결합부분(combinatorial)은 다음과 같이 정의된다.

$$\ln \gamma_i^{FH} = 1 - \frac{\nu_i^{FH}}{\sum_j x_j \nu_j^{FH}} + \ln \frac{\nu_i^{FH}}{\sum_j x_j \nu_j^{FH}} \quad (31)$$

(31)식에서 ν_i^{FH} 는 분자 *i*에서 수소원자를 제외한 다른 원자의 수이고 x_i 는 분자 *i*의 몰 분율이다. 잔류부분(residual)은 다음과 같이 정의된다.

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (32)$$

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_l w_{kl} a_{kl} \right) - \sum_l \frac{w_{kl} a_{kl}}{\sum_m w_{ml} a_{lm}} \quad (33)$$

$$w_k = \frac{\sum_i \frac{w_i}{M_i} \nu_{k,i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i} \sum_l \nu_{l,i}} \quad (34)$$

$$a_{kl} = \exp \left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \right), \quad (a_{kl} \neq a_{lk}) \quad (35)$$

$\nu_{k,i}$ 는 분자 *i*의 그룹 *k*의 원자의수이고 Γ_k 는 혼합물에서 그룹 *k*의 활동도 계수이며 $\Gamma_k^{(i)}$ 는 순수한 성분 *i*의 그룹 *k*의 활동도 계수이다. a_{kl} 은 그룹 *k*와 *l*의 상호작용 파라미터이며, m_{kl}, n_{kl} 은 ASOG 모델의 그룹간의 상호작용 파라미터이다. 한편 식 (30)의 자유부피부분(Free-Volume term)은 UNIFAC-FV 모델에서와 같이 식(28)-(29)의 관계를 사용할 수 있다.

3. 상평형 계산

본 연구에서는 PRSV상태방정식을 이용하여 4 종류의 혼합법칙과 2 종류의 활동도 모델 각각을 결합한 조건에 고분자 수용액 계에서 용매인 물의 활동도를 계산하였다. 본 연구에서 기액평형 계산을 위하여 선택한 고분자 수용액 계는 표1과 같으며 또한 각 계의 고분자 물성치는 표1과 같다. 표1에서 상첨자 *a*는 문헌치에서 인용한 값이고 *b*는

추정한 값이다. 활동도의 계산은 퓨게시티로부터 다음과 같은 관계에 의하여 계산하였다.

$$a_w = \frac{f_w(T, P, x_w)}{f_w^0(T, P)} = x_w \gamma_w$$

위의 식에서 a_w 는 물의 활동도를 γ_w 는 물의 활동도 계수를 f_w 는 혼합용액에서 물의 퓨게시티를 f_w^0 는 순수한 물의 퓨게시티를 나타내며 x_w 는 물의 몰 분율을 나타낸다.

앞서의 혼합법칙 중의 MHV1 모델에는 q_1 , MHV2 모델에는 q_1, q_2 , LCVM 모델에는 q_1, λ 등의 파라미터가 포함되어 있으며 이들 값은 물의 활동도에 관한 실험치를 비선형 리그레이션 (Nonlinear regression)법으로 상평형 관계식에 적

용시켜 얻었다. 이때 사용된 리그레이션 알고리즘으로는 simplex법을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서 선택된 계에 대하여 각각의 혼합법칙과 활동도 모델의 조합을 이용하여 계산된 물의 활동도와 문헌치와의 오차(AAD, %)를 표 2에 나타내었다. 이 표에서 보면 HVO 모델에 비하여 MHV1, MHV2 및 LCVM 모델이 적은 오차를 나타냄을 알 수 있다.

그림 1, 2는 PVP / 물 계에서 각각 온도 346.35[K]와 367.65[K]에 대한 계산결과이며, 계의 전체적인 오차에 대하여 ASOG-FV 모델이 UNIFAC-FV 모델보다 더 나은 결과를 보여주었

Table 1. Polymer solution systems and Properties of Polymers.

Polymer Solutions				Properties of Polymer			
System	Mn	T[K]	Data source	$\tilde{V} \text{ cm}^3/\text{g}$	D	R'	Data source
PEO / Water	5,000	333.15	[10]	0.9037 ^a	1.28	0.03615	[2]
PVME / Water	60,000	355.65	[1]	0.9850 ^d	1.28	0.03907	[11]
PVA / Water	124	366.65	[1]	0.8826 ^a	1.28	0.03750	[11]
PVP / Water	10,000	346.35 367.65	[1] [1]	1.0000 ^b	1.28	0.03926	[5]

Table 2. Water activity deviation of HVO, MHV1, MHV2 and LCVM Mixing rules.

System	T[K]	Mn	Data source	HVO		MHV1		MHV2		LCVM	
				PRASOG-FV	PRUNIFAC-FV	PRASOG-FV	PRUNIFAC-FV	PRASOG-FV	PRUNIFAC-FV	PRASOG-FV	PRUNIFAC-FV
PEO/Water	333.15	5,000	[10]	46.80	18.45	23.31	20.50	44.82	42.79	10.61	36.77
PVME/Water	355.65	60,000	[1]	98.21	61.42	19.14	12.53	15.94	15.24	29.74	27.59
PVA/Water	366.65	124	[1]	98.02	99.44	63.43	32.42	13.83	19.37	43.82	11.48
PVP/Water	346.35	10,000	[1]	37.13	65.51	14.88	8.80	3.25	3.42	7.47	32.86
	367.65	10,000	[1]	36.62	73.49	17.25	5.82	15.45	11.37	7.58	36.91
Overall(%)				63.36	63.66	27.60	16.01	18.66	18.44	19.84	29.12

Activity deviation(%) activity AAD(Absolute average deviation)(%), $\text{AAD}(\%) = \left| \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{cal}}}{a_{\text{exp}}} \right| \times 100 / N, N \text{ data 수}$

다. 위의 계에서 실험치와 가장 적은 오차는 온도가 346.35[K]에서는 MHV2 혼합법칙과 ASOG-FV 모델을 조합한 경우였고, 367.65[K]에서는 MHV1 혼합법칙과 UNIFAC-FV 모델을 조합한 경우였다. 그림 3은 PVME / 물 계의 온도 355.65[K]에서의 계산결과이며, 계의 전체적인 오차에 대하여 ASOG-FV 모델이 UNIFAC-FV 모델보다 더 좋은 결과를 보여주었다. MHV1과 UNIFAC-FV 모델을 조합했을 때 가장 적은 오차를 나타내었다. 그림 4는 PEO / 물 계의 온도 333.15[K]에서의 계산결과이며, 계의 전체적인 오차에 대하여 UNIFAC-FV 모델이 ASOG-FV 모델보다 더 나은 결과를 보여주었다. LCVM 혼합법칙과 ASOG-FV 모델을 조합했을 때 가장 적은 오차를 나타내었다. 그림 5는 PVP / 물 계의 온도 366.65[K]에서의 계산결과이며, 계의 전체적인 오차에 대하여 UNIFAC-FV 모델이 ASOG-FV 모델보다 더 나은 결과를 보여주었다. LCVM 혼합법칙과 ASOG-FV 모델을 조합했을 때 가장 적은 오차를 나타내었다.

Figure 2. Comparison of the calculated water activity using UNIFAC-FV model with ASOG-FV model for the water / PVP (Mn=10000) system at T=367.65[K]

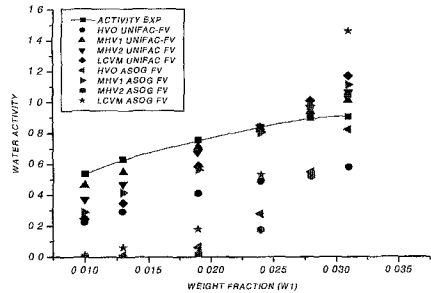


Figure 3. Comparison of the calculated water activity using UNIFAC-FV model with ASOG-FV model for the water / PVME (Mn=60000) system at T=355.65[K].

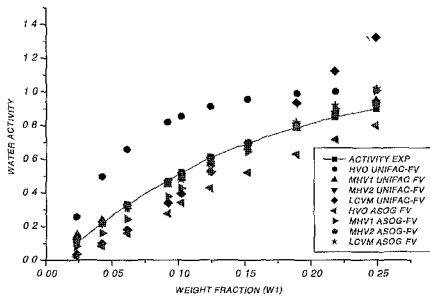


Figure 1. Comparison of the calculated water activity using UNIFAC-FV model with ASOG-FV model for the water / PVP (Mn=10000) system at T=346.35[K].

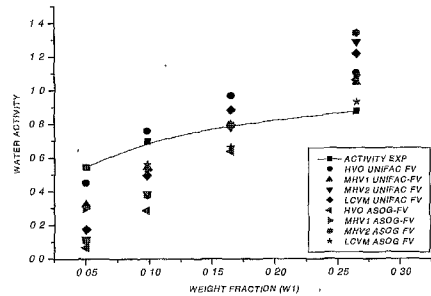


Figure 4. Comparison of the calculated water activity using UNIFAC-FV model with ASOG-FV model for the water / PEO (Mn=5000) system at T=333.15[K].

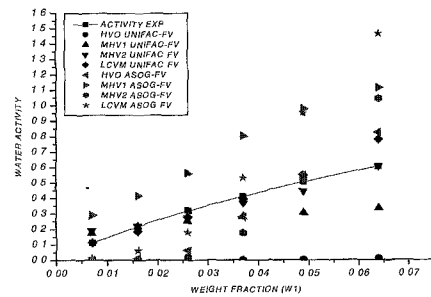
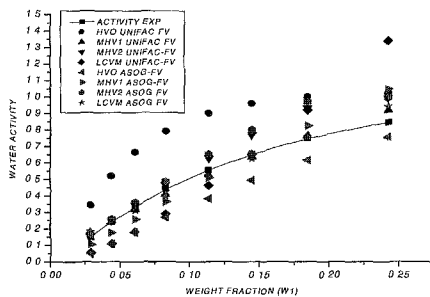


Figure 5. Comparison of the calculated water activity using UNIFAC-FV model with ASOG-FV model for the water / PVA (Mn=124) system at T=366.65[K].

5. 결론

본 연구에서는 수용성 고분자인 PEO, PVME, PVA, PVP 등의 수용액 계에서 물의 활동도를 PRSV 상태방정식에 의하여 계산하여 문헌치와 비교하여 본 결과, HVO혼합법칙에 비하여 MHV1, MHV2 및 LCVM 혼합법칙이 좋은 결과를 보이는 경향을 보였고, G^{ex} 를 계산하기 위하여 사용한 ASOG-FV모델과 UNIFAC-FV모델은 연구에서 선택한 계에서는 우열을 가릴 수 없었다. 또한 본 연구에서 택한 전체 고분자 수용액 계에 대하여는 MHV1 혼합법칙과 UNIFAC-FV 모델을 조합한 경우가 AAD 16.01%로 가장 좋은 계산결과를 보였으며, HVO 혼합법칙의 경우는 AAD가 63.66%의 계산결과를 나타내는 것으로 보아 HVO 혼합법칙은 고분자 수용액 계의 기액평형 계산에 적합하지 않은 것으로 생각된다

사 용 기 호

ω : Acentric factor
 a : Eos parameter of pure component i
 b : Eos parameter of pure component i
 x_i : Mole fraction of component i
 a_m : Eos parameter of mixture
 b_m : Eos parameter of mixture
 a_i : Activity of component i
 P : Pressure
 P_c : Critical pressure
 $\nu_k^{(i)}$: Number of group k for component i
 R_k : Structural parameter of the group k
 Q_k : Structural parameter of the group k
 a_{mk} : Group interaction parameter of UNIFAC model
 w_i : Weight fraction of component i
 M_i : Molecular weight of component i
 m_{kl} : Group interaction parameter of the ASOG model
 n_{kl} : Group interaction parameter of the ASOG model
 T_c : Critical temperature

z : Compressibility factor
 G^{ex} : Excess Gibbs free energy
 Γ_k : Activity coefficient of the group k in mixture
 $\Gamma_k^{(i)}$: Activity coefficient of the group k in pure at standard state
 ν_i^{FH} : Number of atoms (other than hydrogen atoms) in molecule i
 $\nu_{k,i}$: Total number of atoms in group k of molecule i
 \bar{V} : Specific volume of polymer
 R : Summation of group volume parameter for polymer
 D : Geometric factor

참 고 문 헌

- [1] A Striolo J. M. Prausnitz, "Vapor-Liquid equilibria for some concentrated aqueous polymer solutions", *Polymer*, Vol.41, pp.1109-1117, 2000
- [2] K.Tochigi, H. Futakuchi, K. Kojima, "Prediction of vapor-liquid equilibrium in polymer solutions using a Peng-Robinson group contribution model", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.152, pp.209-217, 1998
- [3] T. Oishi and J. M. Prausnitz, "Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method", *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev* Vol.17, No.3, pp.333-339, 1978
- [4] R. Stryjek and J. H. Vera, "PRSV : An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.* Vol.64, pp.323-333, 1986
- [5] H. Orbey, C.-C. Chen, C. P. Bokis, "An extension of cubic equations of state to vapor-liquid equilibria in polymer solvent mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.145, pp.169-192, 1998
- [6] M.-J. Huron, J. Vidal, "New mixing rules in simple equations of state for representing Vapor-Liquid equilibria of strongly Non-Ideal mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.3, pp.255-271, 1979
- [7] M L. Michelsen, "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state", *Fluid Phase Equilibria*, vol.60, pp.213-219, 1990

- [8] S. Dahl, M. L. Michelsen, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State", *AIChE Journal*, Vol.36, No.12, pp.1829-1836, 1990
- [9] H. Orbey, S. I. Sandler, "On the combination of equation of state and excess free energy models", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.111, pp.53-70, 1995
- [10] G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, "The Thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, poly propylene glycol and dioxane", *Dept. of Chemistry, University of Manchester*, Vol.7, pp.921-938, 1957
- [11] J. E. Mark, *Polymer data Handbook*, Oxford University Press, NewYork, 1999