멤브레인(Membrane Journal)
Vol.10, No.1, March, 2000, 19-29

Vrentas-Duda의 자기확산이론을 이용한 용매의 상호확산계수 예측

김종수 · 이광래 · 김기창

강원대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 8월 10일 접수, 2000년 1월 10일 채택)

The Prediction of Solvent Mutual Diffusion Coefficient Using Vrentas-Duda's Self Diffusion Theory

Jong-Soo Kim, Kwang-Rae Lee, and Ki-Chang Kim

Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Kangwon National Univ., Chunchon 200-701, Korea
(Received August 10, 1999, Accepted January 10, 2000)

요 약 . 고분자/용매계에서 물질전달현상에 이용되는 용매의 상호확산계수를 예측하기 위하여 기존의 UNIFAC-FV을 적용한 확산식을 유도하였으며, 상호확산계수를 계산하였다. 또한, 새로운 모델식에 의하여 계산한 값을 실험치 및 Vrentas-Duda의 이론치와 비교하였다. 상호확산계수를 구하는데 필요한 자기확산계수는 Vrentas-Duda의 이론을 이용하고, 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항은 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV를 사용하였다. Flory-Huggins식을 이용한 Vrentas-Duda의 상호확산식은 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 표현하기 위하여 매개변수 χ를 온도와 농도에 무관한 상수로 가정한 단점을 가지고 있으나, 본 연구에서 제시한 방법에서는 이러한 가정이 없으며, 여러 가지 고분자/용매계 (polyisobutylene homopolymer 및 polyisobutylene-poly(p-methylstyrene) copolymer와 cyclohexane, n-hexane, n-pentane, chloroform, toluene)에서의 상호확산계수를 잘 예측하였다 특히 PIB/toluene계의 경우, 본 논문에서 사용된 방법이 Vrentas-Duda 이론에 의한 것보다 실험치에 더 가까웠다. 또한, 아무런 가정이나 제약없이, 넓은 온도 및 농도 영역에서 고분자/용매계의 상호확산계수를 예측할 수 있는 좋은 방법임을 알 수 있었다.

Abstract . To estimate mutual diffusion coefficient for the analysis of mass transfer phenomena in polymer/solvent system, two models are proposed and the model equations are derived. The estimates of mutual diffusion coefficients were obtained by two models suggested in this work and compared with and experimental data and Vrentas-Duda's. Vrentas-Duda's self diffusion coefficient was used for the mutual diffusion coefficient. Derivative of chemical potential on solvent was derived and used using original UNIFAC-FV and modified UNIFAC-FV. However, Vrentas-Duda's equation for mutual diffusion coefficient contains Flory-Huggins parameter χ. For the derivative of chemical potential term, Vrentas-Duda assumed that parameter χ was constant and independent of temperatures and concentrations The assumption is one of shortcoming in Vrentas-Duda's mutual diffusion coefficient. New methods proposed in this work do not have such assumptions and simplifications. For the solvent of cyclohexane, n-pentane, and n-hexane in PIB(polyisobutylene) and PMS-BR(poly(p-methylstyrene -co-isobutylene), new methods well correlate the experimental data at various temperatures and concentrations, and predicted the experimental data much better than Vrentas-Duda's for the PIB/toluene system. It is shown that new methods are excellent tools for correlating mutual diffusion coefficient data in polymer/solvent system over wide ranges of temperature and concentration without any assumptions or simplifications.

1. 서 론

고분자/용매계에서 용매의 상호확산계수는 고분자막을 이용한 휘발성유기용매(VOCs)의 분리, 고분자 필름의 형성, 고분자로부터 미량의 유기용매를 제거하는 공정(devolatilization), 고분자에 가소제와 첨가제를 혼합하는 공정, 고분자 분리막 제조공정등에 큰 영향을 미치기 때문에, 용매의 확산계수 예측에 대한 연구가 진행되어 왔다[1]. 또한, 휘발성유기용매(VOCs)에 의한 대기오염 및 수질오염이 심각해짐에 따라, 미량의 휘발성 유기용매(VOCs)를 분리·회수하는 증기투과막(pervaporation)에 대한 연구가 활발하다. 이러한 증기투과막공정에서 유기물 증기(organic vapor)의 투과량을 실험에 의하지 않고, 사용하고자하는 고분자막과 분리·회수하고자하는 유기물간의 상호작용을 이용하여 유기물의 투과량(flux)을 예측하는 것은 증기투과막 공정 및 모듈설계에 매우 중요하다. 증기투과막을 통한 휘발성 유기물의 투과량을 예측하기 위해서는 분리막내에서의 유기용매의 확산계수의 예측이 선행되어야 한다.

고분자용액에서의 유기용매의 확산이론을 이용하여 휘발성 유기용매의 고분자막내에서의 확산현상이 연구되고 있다[2]. 고분자용액의 유기용매의 확산에 대한 이론중에서, 고분자용액의 자유부피개념에 의한 Vrentas-Duda의 상호확산식이 주로 이용되고 있다. 이것은 자유부피이론(free volume theory)에 의하여 제안된 자기확산계수(self diffusion coefficient)와 상호확산계수(mutual diffusion coefficient)의 매개변수들이 순수한 성분의 물성치로부터 구해지기 때문이다[3]. 그러나, Vrentas-Duda의 상호확산식은 Flory-Huggins식의 고분자/용매 상호작용 매개변수(χ)를 포함하고 있다[1,3~7]. Flory-Huggins식으로 용매의 화학포텐셜을 나타내기 위해서는 우선 χ를 정의해야 한다. χ는 실험으로 구해지는 매개변수이며 실험자료나 농도의존성에 대한 자료의 부족으로 많은 고분자/용매계에서 용매의 화학포텐셜을 표현하기가 어렵다. 즉, χ는 온도와 조성의 함수이지만 고분자/용매계에 따라서는 농도의존성에 대한 실험자료를 구하기 어려운 경우가 많기 때문에, Flory-Huggins식을 이용한 Vrentas-Duda의 상호확산식은 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 표현하기 위하여 매개변수 χ를 온도와 농도에 무관한 상수로 취급하여 자기확산계수로부터 상호확산계수를 구하고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 본 연구에서는 Flory-Huggins식을 사용하지 않고, 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 열역학적으로 새로이 전개하였다. 이렇게 새로이 전개한 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 original UNIFAC-FV[8]와 modified UNIFAC-FV[9]로 계산하여, 실험치와 비교하고 Flory-Huggins식에 의한 값과도 비교하였다. 용매의 상호확산계수를 그룹기여법인 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV를 이용함으로써 용매의 화학포텐셜에 대한 온도와 농도의 영향을 모두 고려할 수 있고, 극성용매에 대하여 보다 정확한 값을 산출할 수 있으며, 실험을 필요로 하는 매개변수를 사용하지 않을 뿐만 아니라, 고분자/용매계의 기액평형 및 액액평형에 대한 시스템의 매개변수 자료들이 현재 많이 축적되어 있으므로 Flory-Huggins 보다 일반적으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

2. 이론적 배경

고분자/용매계에서는 자기확산계수(D_1) 보다는 상호확산계수(D)가 실제의 물질전달현상을 분석하는데 사용되기 때문에 고분자와 용매에 대한 자기확산계수는 이성분계의 상호확산계수와 연관되어야 한다. Vrentas-Duda[4]은 용매 또는 고분자의 농도가 낮은 영역에서 상호확산계수와 자기확산계수간의 관계를 다음과 같이 제안하였다.

$$
\begin{aligned}
D &= \left(\frac{\rho_2 \hat{V}_2 \rho_1 D_1}{RT}\right)\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right)_{T,P} \\
&= \left(\frac{D_1 x_2}{RT}\right)\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P} \\
&= \left(\frac{D_1 \omega_1}{RT}\right)(1-\omega_1)\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

Vrentas-Duda의 상호확산식에서 자기확산계수(D_1)는 자유부피이론으로부터 식(2)와 같이 표현된다.

$$
D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \exp\left[\frac{-(\omega_1 \hat{V}_1^{*} + \omega_2 \xi \hat{V}_2^{*})}{\omega_1\left(\frac{K_{11}}{\gamma}\right)(K_{21} - T_{g1} + T) + \omega_2\left(\frac{K_{12}}{\gamma}\right)(K_{22} - T_{g2} + T)}\right] \qquad (2)
$$

상호확산계수(D)를 계산하기 위해서는 식(2)로 표현된 자기확산계수(D_1)와 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항(식(1)의 세 번째 항, 즉, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}$)을 구해야 한다. Vrentas-Duda식에서는 용매의 화학포텐셜의

농도 미분항($\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$)을 구하기 위하여 Flory-Huggins 식을 이용하였으며(식(3)), 상호확산계수(D)를 식(4)와 같이 나타내었다. 이 과정에서 고분자/용매 상호작용 매개변수 χ를 상수로 취급하여 $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$를 구한 단점이 있다

$$\mu_1=\mu_1^0+RT[\ln(1-\phi_2)+\chi\phi_2^2+\phi_2] \quad (3)$$

$$D=D_1(1-\phi_1)^2(1-2\chi\phi_1) \quad (4)$$

이러한 단점을 없애기 위하여, 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항 $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$을 열역학적으로 새로이 전개하였으며, 전개과정에서 아무런 제약조건이 가해지지 않았으므로 좀 더 일반적으로 적용할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이렇게 새로이 전개한 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항 $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$을 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV로 계산하였다. UNIFAC-FV는 고분자/용매계의 기-액평형 및 액-액평형에서 고분자/용매 시스템의 매개변수 추산 자료가 많이 축적되어 있으므로 Flory-Huggins보다 다양한 시스템에서 용매의 화학포텐셜을 예측할 수 있다.

3. 이론식의 전개

3. 1 Original UNIFAC-FV에 의한 $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$의 전개

식(1)에서 나타낸 바와 같이, 상호확산계수(D_1)을 구하기 위해서는 화학포텐셜의 농도미분항($\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$)을 구해야 한다. Vretas-Duda가 이용했던 Flory-Huggins식으로부터 구한 것이 아니라, UNIFAC-FV에 의하여 $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$를 전개하고, 그 값을 구하였다. UNIFAC-FV는 용액내 각 분자들이 갖고 있는 작용기 그룹간의 그룹 기여도에 의하여 계의 열역학적 성질을 예측한다. 식(6)에 나타낸 바와 같이, 혼합물 내의 분자들의 모양과 크기에 기여하는 combinatorial 항, 그룹간의 상호 작용력에 기인하는 residual항, 고분자를 이루는 분자들이 용매분자들보다 더 밀집되어 있는 것에 의한 자유부피의 영향을 고려한 free-volume 항으로 이루어져 있다[8]

화학포텐셜의 농도미분항($\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$)은 열역학적으로 식(5)와 같이 표현된다.

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}=RT\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P} \quad (5)$$

따라서, 화학포텐셜의 농도미분항($\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}$)을 구하기 위하여 용매 활동도의 농도 미분항을 구하면된다. 고분자용액에서 용매의 활동도는 UNIFAC-FV에 의하여 다음과 같다.

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{FV} \quad (6)$$

용매의 활동도를 용매의 농도로 미분하면 식(7)을 얻는다.

$$\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial\ln a_1^C}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}+\left(\frac{\partial\ln a_1^R}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}+\left(\frac{\partial\ln a_1^{FV}}{\partial\omega_1}\right)_{T,P} \quad (7)$$

그러므로, combinatorial항, residual항, free-volume항의 용매농도 미분을 각각 구하여 합하면 용매 활동도의 농도 미분항을 구할 수 있다.

$$\left(\frac{\partial\ln a_1^C}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial\phi_1'}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}\left(\frac{1}{\phi_1'}-1\right)+\frac{z}{2}M_1q_1'\left[\left(\frac{\partial\theta_1'}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}\left(\frac{\theta_1'-\phi_1'}{\theta_1'^2}\right)+\left(\frac{\partial\phi_1'}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}\left(\frac{1}{\theta_1'}-\frac{1}{\phi_1'}\right)\right] \quad (8)$$

여기서, $\left(\frac{\partial\theta_1'}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}=\frac{q_1'q_2'}{(q_1'\omega_1+q_2'\omega_2)^2}$

$$\left(\frac{\partial\phi_1'}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}=\frac{r_1'r_2'}{(r_1'\omega_1+r_2'\omega_2)^2}$$

$$\left(\frac{\partial\ln a_1^R}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}=\sum_k\nu_k^{(i)}\left[\left(\frac{\partial\ln\Gamma_k}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}-\left(\frac{\partial\ln\Gamma_k^{(i)}}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}\right]=\sum_k\nu_k^{(i)}\left[\left(\frac{\partial\ln\Gamma_k}{\partial\omega_1}\right)_{T,P}\right] \quad (9)$$

Table 1. Parameter used in correlations of diffusion coefficients[6]

Parameter / system	$\hat{V}_1^*$ (cm³/g)	$\hat{V}_2^*$ (cm³/g)	K_{11}/γ (cm³/g · K)	K_{12}/γ (cm³/g · K)	$K_{21}-T_{g1}$ (K)	$K_{22}-T_{g2}$ (K)	χ	ξ	D_0 (cm²/s)	E (cal/mol)
PIB /Cyclohexane	1.008	1.005	3.02×10^{-3}	3.16×10^{-4}	-157.81	-117.93	0.55	0.44	1.04×10^{-3}	2630
PIB /n-Pentane	1.158	1.005	2.41×10^{-3}	3.16×10^{-4}	-38.39	-117.93	0.77	0.43	7.32×10^{-1}	9950
PIB /Toluene	0.917	1.005	2.20×10^{-3}	3.16×10^{-4}	-102.72	-117.93	1.17	0.53	1.42×10^{-3}	1070
PIB /Chloroform	0.510	1.005	7.12×10^{-4}	3.16×10^{-4}	-29.43	-117.93	1.09	0.35	9.02×10^{-3}	3780
PMS-BR(2%) /n-Hexane	1.133	1.002	1.96×10^{-3}	3.13×10^{-4}	-41.08	-118.10	0.69	0.65	4.13×10^{-1}	4870
PMS-BR(7%) /n-Pentane	1.158	0.994	2.41×10^{-3}	3.06×10^{-4}	-38.39	-119.39	0.60	0.40	3.72×10^{-2}	5280
PMS-BR(7%) /n-Hexane	1.133	0.994	1.96×10^{-3}	3.06×10^{-4}	-41.08	-119.39	0.50	0.45	4.18×10^{-3}	3320
PMS-BR(15%) /n-Pentane	1.158	0.981	2.41×10^{-3}	2.95×10^{-4}	-38.39	-120.56	0.62	0.46	2.49×10^{-1}	9230
PMS-BR(15%) /n-Hexane	1.133	0.981	1.96×10^{-3}	2.95×10^{-4}	-41.08	-120.56	0.71	0.64	3.65×10^{-1}	7920
PMS-BR(15%) /Cyclohexane	1.008	0.981	3.02×10^{-3}	2.95×10^{-4}	-157.81	-120.56	0.72	0.48	2.72×10^{-2}	4840

Table 2. Comparison of calculated and experimental data

Solvent (1)	Polymer (2)	Temp (℃)	Average error of D using original UNIFAC-FV (%)	Average error of D using modified UNIFAC-FV (%)	Average error of D using Flory-Huggins (%)	Remark
cyclohexane	PIB	75	18.99	18.92	18.68	
		88	3.62	3.57	3.69	
		100	4.41	4.36	4.29	
n-pentane	PIB	50	7.97	7.77	7.83	
		65	10.63	10.95	11.90	
		75	12.94	12.95	12.89	
toluene	PIB	75	11.31	11.30	16.80	
		88	8.59	8.52	11.43	error = $\left\|\frac{\exp.-\mathrm{cal.}}{\exp.}\right\| \times 100$
		110	4.95	5.07	4.00	
chloroform	PIB	75	0.98	0.85	2.16	
		88	3.39	3.65	4.08	
		100	2.48	2.82	3.38	PIB : polyisobutylene
n-hexane	PMS-BR (7%)	75	11.27	10.99	10.83	
		100	2.14	2.73	4.32	
		125	12.28	11.96	11.24	
		175	9.43	9.59	9.71	PMS : poly(p-methyl styrene)
n-pentane	PMS-BR (7%)	75	9.03	8.92	8.66	
		100	3.36	3.39	3.42	
n-hexane	PMS-BR (2%)	50	3.07	4.03	4.30	
		75	6.84	8.43	4.09	constant density of PMS
n-hexane	PMS-BR (15%)	50	6.49	18.74	6.09	
		75	10.53	13.89	5.38	
cyclohexane	PMS-BR (15%)	50	8.73	8.69	9.14	
		75	19.82	20.69	17.99	
		100	11.42	11.84	7.77	
n-pentane	PMS-BR (15%)	50	11.41	10.60	9.59	
		65	3.32	4.06	4.51	
		75	11.20	10.60	9.95	

여기서, $\left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = M_k Q_k' \times$

$$\left[\frac{-1}{\sum_m \theta_m' \psi_{mk}}\left\{\sum_m \psi_{mk}\left(\frac{\partial \theta_m'}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}\right\} - \sum_m \psi_{km}\left\{\frac{\left(\frac{\partial \theta_m'}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}}{\sum_n \theta_n' \psi_{nm}} - \theta_m' \frac{\sum_n \psi_{nm}\left(\frac{\partial \theta_n'}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}}{(\sum_n \theta_n' \psi_{nm})^2}\right\}\right]$$

$$\left(\frac{\partial \theta_m'}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = Q_m'\left[\frac{\left(\frac{\partial W_m}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}}{\sum_n Q_n' W_n} - W_m \frac{\sum_n Q_n'\left(\frac{\partial W_n}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}}{(\sum_n Q_n' W_n)^2}\right]$$

$$\left(\frac{\partial W_{m,1}}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = \frac{GMw_m \nu_m}{Mw_1}$$

$$\left(\frac{\partial W_{m,2}}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = -\frac{GMw_m \nu_m}{Mw_2}$$

$$(GMw_m = Mw\ of\ group\ m)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_1^{FV}}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = C_1\left(\frac{\partial \tilde{V}_m}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}\left[\frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_m^2(1-1/\tilde{V}_1^{1/3})} - \frac{1}{(\tilde{V}_m - \tilde{V}_m^{2/3})}\right] \quad (10)$$

여기서, $\left(\frac{\partial \tilde{V}_m}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = \frac{v_1 r_2' - v_2 r_1'}{15.17b(r_1'\omega_1 + r_2'\omega_2)^2}$

식(8), (9), (10)을 식(7)에 대입하여 화학포텐셜의 농도 미분항을 구한 후, 식(1)에 대입하여 고분자 용액에서의 용매의 상호확산계수(D_1)을 구하였다.

3. 2. Modified UNIFAC-FV에 의한 $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}$의 전개

Larsen 등[9]이 UNIFAC-FV를 수정한 modified UNIFAC-FV에 의하여 $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}$를 전개하고, 그 값을 구하였다 Modified UNIFAC-FV는 그룹상호작용매개변수를 온도의 함수로 하였으며, combinatorial항이 조금 수정된 것이다. 따라서, combinatorial항만을 다시 전개하여 구하고, residual항, free-volume항은 original UNIFA-FV에서 구한 식을 사용하였다.

Modified UNIFAC-FV에서의 combinatorial항은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln a_1^C = \ln \phi_1' + 1 - \frac{\phi_1'}{x_1} = \ln \phi_1' + \phi_2' \quad (11)$$

여기서, $\phi_i' = \frac{w_i r_i^{2/3}}{\sum_k w_k r_k^{2/3}}$ $\quad r_i = \frac{1}{M_i}\sum_k \nu_k^{(i)} R_k$

용매활동도의 combinatorial항의 농도미분항을 전개하면 다음과 같다

$$\left(\frac{\partial \ln a_1^C}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{1}{\phi_1'} - 1\right)\left(\frac{\partial \phi_1'}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} \quad (12)$$

여기서, $\left(\frac{\partial \phi_1'}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} = \frac{(r_1 r_2)^{2/3}}{(\omega_1 r_1^{2/3} + \omega_2 r_1^{2/3})^2}$

식(9), (10), (12)를 식(7)에 대입하여 화학포텐셜의 농도 미분항을 구한 후, 식(1)에 대입하여 고분자 용액에서의 용매의 상호확산계수(D_1)을 구하였다.

4. 결과 및 토론

고분자/용매계에서 용매의 상호확산계수를 얻기 위하여 사용된 고분자와 용매의 확산 매개변수들[6]과 용매의 상호확산계수 실험치[6]와 original 또는 modified UNIFAC-FV에 의하여 상호확산계수를 예측할 때 사용되는 polymer(homopolymer or copolymer)와 용매들의 parameter[8,9]들은 문헌을 이용하였으며 , Table 1에 나타내었다 자기확산계수와 상호확산계수의 관계를 제안한 Vrentas-Duda[4]의 이론으로부터 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 original UNIFAC-FV[8]와 modified UNIFAC-FV[9]로 전개하여 구한 본 연구의 상호확산계수와 화학포텐셜의 농도 미분항을 Flory-Huggins식으로 표현한 기존 연구자들의 상호확산계수 및 실험치와 비교하였다 다양한 온도에서 고분자/용매에 대한 각 모델의 상호확산계수를 실험치와 비교하여 Table 2에 나타내었다

4 1. Homopolymer/용매계에서 용매의 상호확산계수 예측

고분자인 PIB(polyisobutylene)와 용매인 cyclohexane, n-pentane, toluene, chloroform에 대하여, 각각의 용매의 농도와 온도에 대한 상호확산계수의 예측치와 실험치를 Fig. 1~4에 나타내었다. 사용된 각각의 용매에서 상호확산계수는 농도와 온도의존성을 보였다 용매의 농도가 매우 낮은 영역에서는 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV로

유도된 상호확산계수가 Flory-Huggins식을 이용한 Vrentas-Duda의 이론치와 거의 일치하였으나, 용매의 농도가 커질수록 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV로 계산된 상호확산계수가 Flory-Huggins 이론으로 계산된 값보다 높았다. 이것은 용매의 농도가 낮은 영역에서는 Flory-Huggins식의 매개변수 χ가 온도와 농도의 영향을 무시하고 상수로 취급할 수 있지만, 용매의 농도가 높아짐에 따라 이와 같은 가정이 성립하지 않기 때문인 것으로 판단된다. 실험치와 비교하여 UNIFAC-FV, modified UNIFAC-FV, Flory-Huggins는 각각 0.85~18.92%, 2.16~18.68%, 0.98~18.99%의 오차를 나타내었다. 용매가

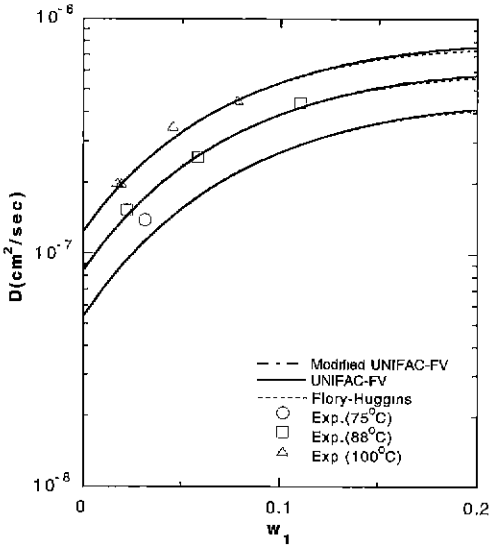

Fig. 1. Experimental data and theoretical correlations for PIB/cyclohexane mutual diffusion.

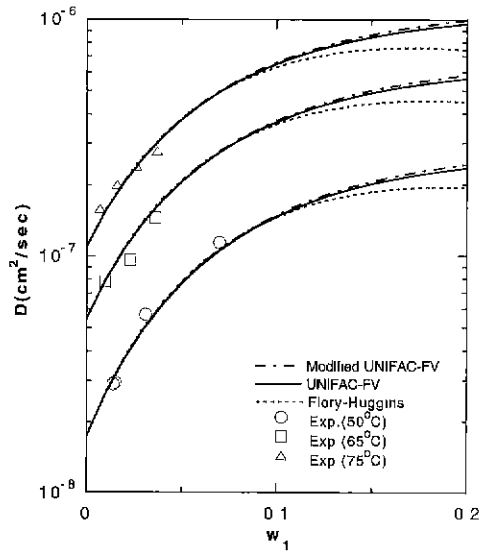

Fig. 2. Experimental data and theoretical correlations for PIB/n-pentane mutual diffusion.

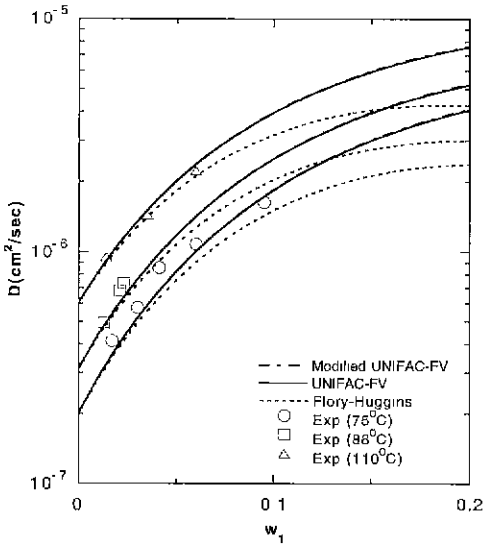

Fig. 3. Experimental data and theoretical correlations for PIB/toluene mutual diffusion.

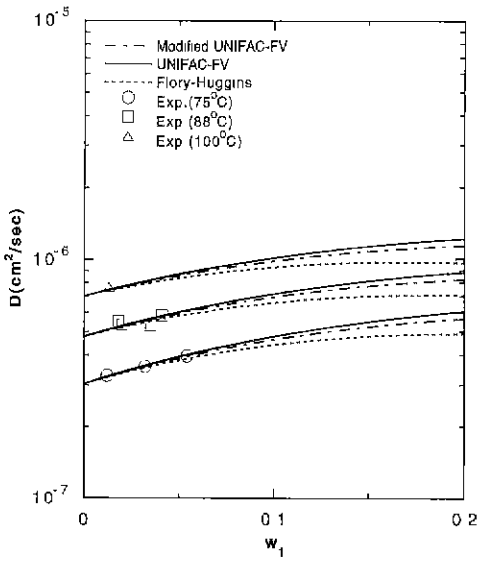

Fig. 4. Experimental data and theoretical correlations for PIB/chloroform mutual diffusion.

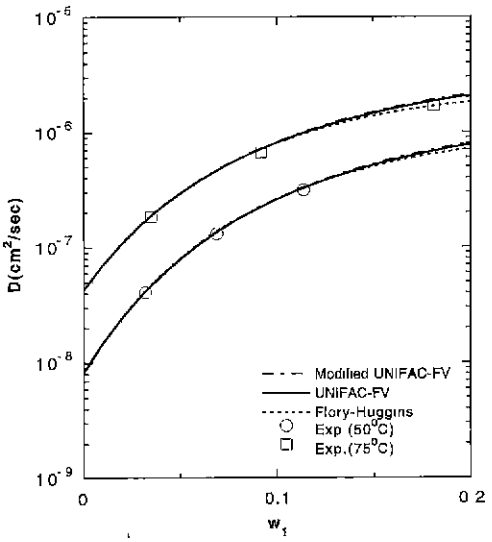

Fig. 5. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(2%)/n-hexane mutual diffusion

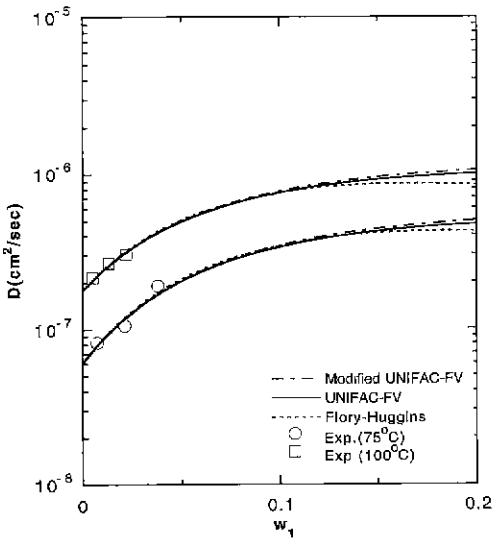

Fig. 6. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(7%)/n-pentane mutual diffusion.

cyclohexane, n-hexane, n-pentane의 경우에는 세 모델들이 비슷한 예측값을 나타내었고, toluene과 chloroform의 경우에는 75℃에서 UNIFAC-FV의 경우가 Flory-Huggins의 경우보다 1~5% 정도 실험치에 더 근접한 예측결과를 나타내었다

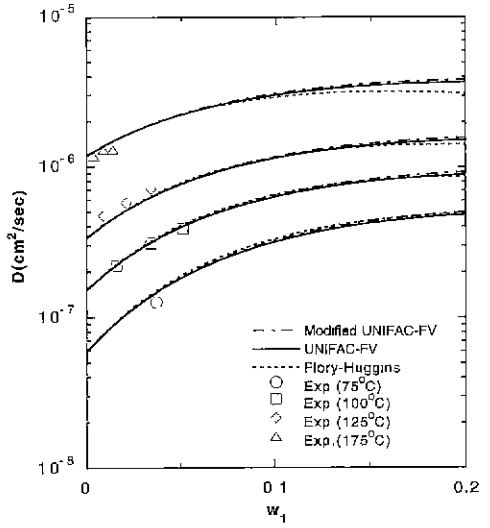

Fig. 7. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(7%)/n-hexane mutual diffusion

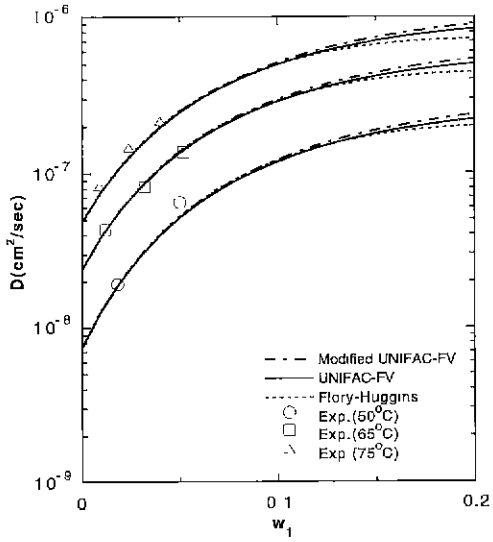

Fig. 8. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(15%)/n-pentane mutual diffusion

4. 2. Copolymer/용매계에서 용매의 상호확산계수

Copolymer에서 용매의 확산계수를 예측하기 위하여 copolymer에서 각 고분자의 비율로 UNIFAC-FV의 combinatorial, residual, free-volume항의 기여도

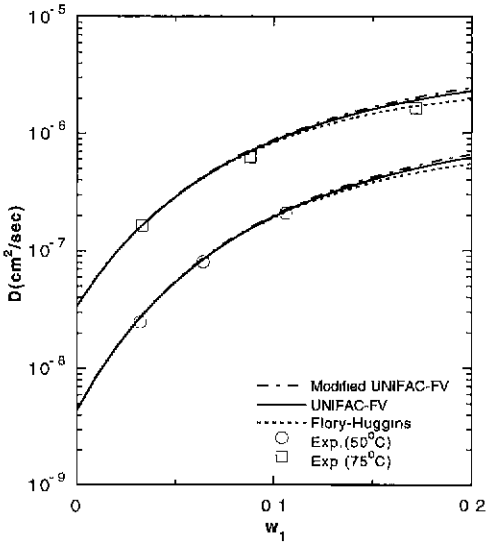

Fig. 9. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(15%)/n-hexane mutual diffusion.

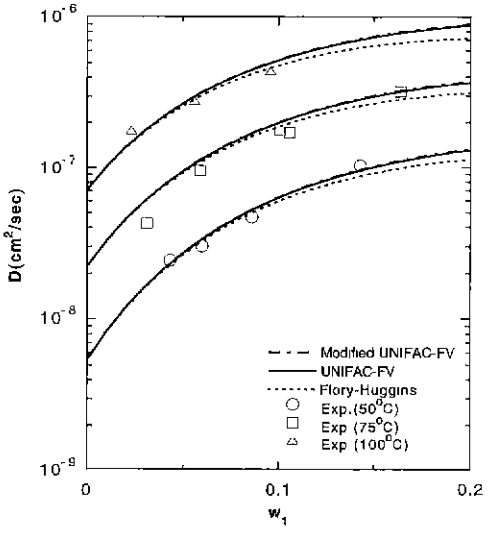

Fig. 10. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(15%)/cyclohexane mutual diffusion.

를 산출하여 상호확산계수를 예측하였다[10]. PIB에 PMS(poly(p-methylstyrene))가 2~15% 함유된 copolymer와 용매인 n-hexane, n-pentane, cyclohexane에 대해서 농도와 온도에 따른 용매의 상호확산계수의 예측치와 실험치를 Fig. 5~10에 나타내었다. Homopolymer의 경우와 마찬가지로 용매의 농도가 낮은 경우에는 Original UNIFAC-FV, modified UNIFAC-FV, Flory-Huggins, 3종류 모델의 예측값이 거의 일치하였고 용매의 농도가 높아짐에 따라 UNIFAC-FV 계산값이 더 높게 나타났다. 전술한 바와 같이, 용매의 농도가 낮은 영역에서는 Flory-Huggins식의 매개변수 χ가 온도와 농도의 영향을 무시하고 상수로 취급할 수 있지만, 용매의 농도가 높아짐에 따라 이와 같은 가정이 성립하지 않기 때문인 것으로 판단된다. Original UNIFAC-FV, modified UNIFAC-FV, Flory-Huggins식에 의한 예측치는 실험자료와 비교하여 각각 2.73~20.69%, 3.42~17.99%, 2.14~19.82%의 오차를 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 열역학적으로 새로이 전개하고, 이렇게 새로이 전개한 용매의 화학포텐셜의 농도 미분항을 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV로 계산하여, 실험치와 비교한 결과는 다음과 같다.

(1) Homopolymer인 PIB(polyisobutylene)와 용매인 cyclohexane, n-pentane, toluene, chloroform의 상호확산계수의 예측치가 실험치에 매우 근접하였다.

(2) PIB에 PMS(poly(p-methylstyrene))가 2~15% 함유된 copolymer와 용매인 cyclohexane, n-pentane, toluene, chloroform의 상호확산계수의 예측치가 실험치에 매우 근접하였다

(3) Toluene과 chloroform의 경우에는 UNIFAC-FV의 경우가 기존의 Flory-Huggins의 경우보다 1~5%정도 실험치에 더 근접한 예측결과를 나타내었다.

(4) 용매의 농도가 매우 낮은 영역에서는 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV로 유도된 상호확산계수가 Flory-Huggins식을 이용한 Vrentas-Duda의 이론치와 거의 일치하였다.

(5) 용매의 농도가 높아짐에 따라 original UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV의 계산치가 Flory-Huggins의 계산치보다 높아지는 경향을 보였다. 이것은 용매의 농도가 낮은 영역에서는 Flory-Huggins식의 매개변수 χ가 온도와 농도의 영향을 무시하고 상수로 취급할 수 있지만, 용매의 농도가 높아짐에 따라 이와 같은 가정이 성립하지 않기 때문인 것으로 판단된다

따라서, 용매의 상호확산계수를 그룹기여법인 orig-

inal UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV를 이용함으로써, (1) 아무런 제약조건이나 가정없이 용매의 화학포텐셜에 대한 온도와 농도의 영향을 모두 고려할 수 있으며, (2) 극성용매에 대하여 보다 정확한 값을 산출할 수 있고, (3) 실험을 필요로 하는 매개변수 χ를 사용하지 않으며, (4) 고분자/용매계의 기-액평형 및 액-액평형에 대한 시스템의 매개변수 자료들이 현재 많이 축적되어 있으므로 Flory-Huggins식보다 일반적으로 사용할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.

Nomenclature

a_1	:	activity of solvent
b		geometric factor
c_1	:	external degrees of freedom per solvent molecule
D_1	:	self diffusion coefficient of component 1 (cm^2/s)
D_0	:	constant pre-exponential factor (cm^2/s)
E	:	critical energy which a molecule must possess to overcome the attractive forces holding it to its neighbors (cal/mole)
K_{11}	:	solvent free-volume parameter ($cm^3/g-K$)
K_{21}	:	solvent free-volume parameter (K)
K_{12}	:	polymer free-volume parameter ($cm^3/g-K$)
K_{22}	:	polymer free-volume parameter (K)
N_A	:	Avogadro's number
r_1', q_1'	:	pure component parameter
R	:	gas constant
R_k, Q_k	:	group parameter
Q_k'	:	group area parameter per gram
T	:	temperature (K)
$\hat{V}_1$	:	partial specific volume of component i
$\hat{V}^*_1$	:	specific critical hole free-volume of component 1 required for jump (cm^3/g)
$\hat{V}$		specific volume of mixture (cm^3/g)
$\hat{V}_1^0$	:	specific volume of component i (cm^3/g)
$\tilde{v}_1$	:	reduced volume for the solvent
$\tilde{v}_M$	:	reduced volume for the mixture
W_m		weight fraction of group m in the mixture
z	:	coordination number

Greek Letters

θ_m'	:	area fraction of the group m
θ_i'		surface fraction
Γ_k	:	group residual activity
$\Gamma_k^{(i)}$	:	group residual activity of group k in a reference solution containing only molecules of type i
ϕ_i'	:	segment fraction
ϕ_i		volume fraction of component i
μ_1	:	chemical potential of component i
χ	:	Flory-Huggins polymer/solvent interaction parameter
ρ_i	:	mass density of component i
ω_i	:	weight fraction of component i
ξ	:	ratio of critical molar volume of solvent jumping unit to that of polymer jumping unit
γ	:	overlap factor which is introduced because the same free volume is available to more than one molecule

참 고 문 헌

1. S U Hong, "Prediction of polymer/solvent diffusion behavior using free-volume theory", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p.2536-2544 (1995).
2. S J. Doong, W S. Ho, R. P Mastondrea, "Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane", *J. Membrane Sci.*, **107**, p.129-146 (1995).
3. J M Zielinski, and J L. Duda, "Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory", *AIChE J.*, **38**(3), p.405-415 (1992)
4. J. S. Vrentas and J. L Duda, "Diffusion in polymer-solvent systems. 1. Reexamination of the free-volume theory", *J. Polym. Sci.: Polym Phys Ed.*, **15**, p.403-451 (1977).

5. J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, and H T Liu, "Solvent diffusion in amorphous polymers", *AIChE J.*, **28**(2), p279-285 (1982).
6 S U. Hong, "Molecular diffusion of organic solvents in multicomponent polymer materials", Ph. D thesis, The Pennsylvania State Univ. (1994)
7. 홍성욱, "자유 부피 확산 이론", *멤브레인*, **8**(1), p 1-10 (1998).
8. Takeru Oishi and John M. Prausnitz, "Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method", *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.*, **17**(3), p.333-339 (1978).
9. B. L. Larsen, P Rasmussen, and A. Fredenslund, "A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing", *Ind Eng Chem Res*, **36**(11), p.2274-2286 (1987).
10 N H Kim, S J Kim, Y. S. Won, J. S Choi, "Prediction of activities of solvents in concentrated copolymer solutions", *Korean J. Chem Eng.*, **15**(2), p 141-149 (1998).