

삼성분 Poly[iso-butyl (meth)acrylate]-초임계 용매-iso-butyl (meth)acrylate 혼합물에 대한 고압 상거동

이동현, 김재환, 방춘호, 김정곤, 변헌수*
여수대학교 화학공학과
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

High Pressure on the Ternary Poly[iso-butyl (meth)acrylate] - Supercritical Solvent iso-butyl (meth)acrylate mixtures

Dong-Hyun Lee, Jae-Hwoan Kim, Chun-Ho Bang
Jung-Kon Kim, Hun-Soo Byun*
Department of Chemical Engineering, Yosu National University
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

상평형이란 계의 거시적인 성질들이 시간에 따라 변화하지 않는 정체된 상태이다. 이것은 변화를 일으킬 수 있는 모든 포텐셜들이 균형을 이루고 있다는 것을 의미한다. 이러한 상태에서 임계점 이상으로 온도와 압력을 변화시키면 물질의 물성변화가 급격히 일어나서 분자들이 서로 결집되어 있지 못하고 독립된 분자들처럼 떠돌아 다니는데, 이런 상태에 있는 유체를 초임계유체(supercritical fluid)라 한다.

고압 상거동에 대한 연구는 에너지 절약형 연구과제로 높이 평가 받아, 초임계 추출기술을 분리공정에 적용하고자 많은 노력을 기울여 왔다. 그러나 초임계 추출 기술을 새로운 분야에 적용시킬 경우에 실험 데이터를 일반적인 열역학적 측면에서 해석하면 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점부근에서 혼합물의 상거동현상이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계유체 추출기술을 산업분야에 적용시켜보면 혼합물 성분은 분자의 크기, 형태, 구조 및 극성등이 모두 달라지게 되고, 심지어 혼합물의 성질도 제대로 확인되어 있지 않아 상평형특성을 제대로 이해하기란 매우 어려운 실정이다. 이와 같은 복잡한 상거동 현상을 해석하기 위해서는 초임계유체 추출이 주로 다성분계에서 이루어지지만, 다성분계의 상거동 현상을 그대로 해석하기란 매우 어려운 일이므로 다성분계의 해석은 비교적 해석하기 쉬운 이성분 및 삼성분계 상거동 현상의 이해를 통해 접근하는 것이 용이하다.

특히 초임계 이산화탄소를 이용한 새로운 분리공정[1] 및 합성[2]에 관련된 연구는 다수의 연구자들에 의해 연구되어 오고 있다. 고분자 공정설계를 위한 기초자료로 상평형 데이터가 필수적인데 이와 관련된 자료는 극히 일부에 불과하다. 최근에는 여러 연구자들[3,4]에 의해 고분자 상거동에 관련된 실험이 다수 이루어지고 있다. 최근 Byun등[5,6]은 상거동에 관한 공용매 영향에 관한 연구와 초임계 이산화탄소-고분자 혼합물의 상거동에 관한 단량체 농도의 영향에 대하여 보고하였다. 따라서 본 연구는 고압하에서 삼성분 초임계이산화탄소를 포함한 Poly(iso-butyl acrylate) + 모노머와 Poly(iso-butyl methacrylate) + 모노머 혼합물을 온도 50 ~ 160°C 범위에서, 2000 bar 까지 용해도실험을 수행하였다.

실험

1. 시약

본 실험에서 사용된 Poly(iso-butyl methacrylate)와 Poly(iso-butyl acrylate)는 Polysciences 회사 제품으로 Poly(iso-butyl methacrylate)는 정제없이 그대로 사용하였

으며, Poly(iso-butyl acrylate)내에는 toluene이 포함되어 있으므로 toluene을 제거하기 위해서 회전식 증발기를 사용하여 약 10시간 이상에 걸쳐 증발시킴으로써 실험에 사용할 수가 있었다. 그리고 모노머인 iso-butyl methacrylate와 iso-butyl acrylate는 Polysciences사와 Aldrich Chemical에서 공급 받아 사용하였다. 초임계 용매인 이산화탄소는 대성산소(주)(99.8% minimum purity)에서 공급 받아 정제 없이 그대로 실험에 사용하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 고압 상거동의 실험장치는 variable-volume view cell을 이용한 정지형 장치로서 Fig.1에 나타내었다. 상거동 실험과 관련하여 자세한 내용은 Byun 등 [7,8]에 의해 발표된 보문을 참고하길 바라며, 본문에서는 간단히 기술하고자 한다.

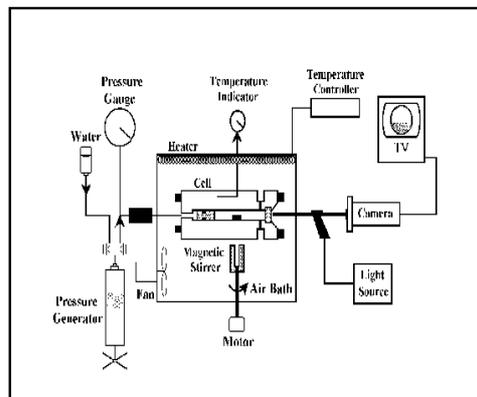


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study

상온, 상압에서 250℃와 3,000 bar근처까지 실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하였는데, 압력측정은 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력계이저를 사용하였으며, 삼성분계 상거동 압력 측정에 압력계이저(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124913, 0-3450 bar, accurate to : ± 3.5 bar)를 사용하였다. 항온조 온도조절은 PID type의 온도 조절기(Han Young Co., Model DX9)에 제어 되었으며, 항온조 온도의 오차 범위는 ± 0.3 ℃ 였다. 온도 측정은 디지털 멀티미터 (Yokogawa, Model 7536, accurate to $\pm 0.005\%$)에 RTD(platinum resistance thermal:Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 평형조 내에서 일어나는 혼합물의 현상을 관찰하기 위해 보어스코프(Olympus Corp., Model R100-038-000-50)를 이용하였으며, 이와 연결된 CCD 카메라(Watec Co., Model WAT-202B)를 사용하여 모니터(Samsung, ModelSMP-151)를 통하여 유체의 현상을 확인하였다.

먼저 실험을 수행하기 앞서, 고분자 물질을 약0.5g(5.0 0.5wt%)을 저울에 측정하여 view cell내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 고온 및 고압에서 view cell내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질(산소등)이 존재함으로 불필요한 물질을 제거하기 위하여 질소로 여러번 purge한다. 용매를 주입하기 위해 주사기로 저울에 평량하여 평형조내에 주입한 후 장치를 다시 설치한다. solvent가 선택되면, 그 solvent 다시 3-4회 정도 purge한 다음 조그마한(~50cc) 고압용기 내에 원하는 solvent 평량하여 view cell내에 넣는다. solvent의 주입이 완료되면 장치를 완전히 설치하고, 하나의 상(one phase)에 도달시키기 위해 압력을 임계압력 이상으로 유지하고 온도를 실험하고자 하는 온도까지 증가 시킨다. 이때 평형조 내부의 자석막대를 회전시키면서 완전히 용해되도록 조절한다. 만약 하나의 상에 이르면 상평형에 도달시키기 위해 일정온도와 압력에서 약 30~40분 기다린다. 상평형에 도달하면 일정온도에서 압력을 서서히 내리면 하나의 상에서 흐린 상태에 이르면 약간의 압력을 더 내리면 구름점(cloud point)을 얻을 수 있다. 구름

점을 얻은 후, 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으며, 반복하여 원하는 온도에서 실험을 계속하여 하나의 자료를 얻기 위해 최소한 2회 이상의 반복실험을 통하여 그 평균값을 자료로 채택하였다.

결과 및 고찰

고압에서 Poly[iso-butyl (meth)acrylate] + 이산화탄소 의 혼합물에 iso-butyl (meth)acrylate의 공용매를 첨가하여 상거동에 대한 압력-온도 평형관계를 나타내기 위해 실험을 행하였다. Fig.2는 Poly(iso-butyl acrylate) + CO₂ + iso-butyl acrylate계의 구름점은 최소한 2회 이상 실험을 행하였고, Poly(iso-butyl acrylate) + CO₂계의 상거동은 온도 150℃와 압력 1822bar이하의 높은 압력에서 용해됨을 알 수 있다. Poly(iso-butyl acrylate) + CO₂ + iso-butyl acrylate계에서 iso-butyl acrylate를 3.2 wt% 첨가하였을 때, 온도 42-148℃, 압력 843-1822bar압력에서 용해되었으며, 구름점 곡선은 음의 기울기로 증가함을 보였으며, 이는 UCST가 공존하는 영역을 보였다. 또한 iso-butyl acrylate를 8.8 wt%첨가 했을때에는 U-LCST공존 영역을 나타 내었으며, iso-butyl acrylate를 18.1, 31.9, 40.7 wt% 첨가하였을 때는 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지면서 LCST거동을 나타내었다.

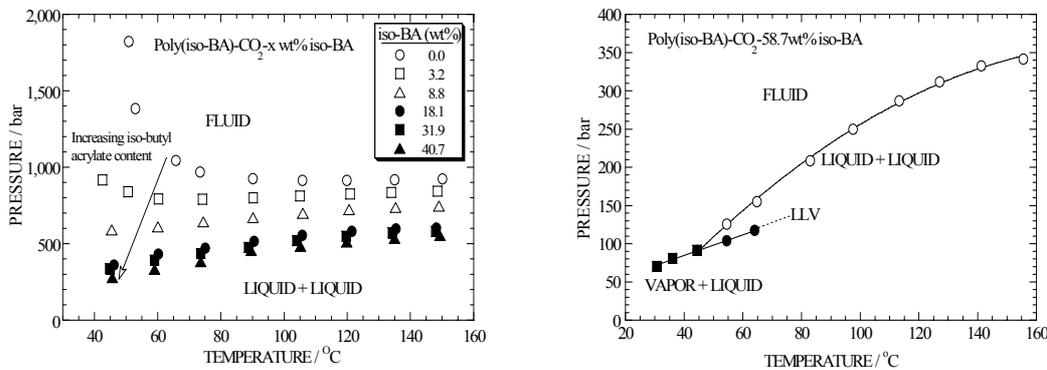


Figure 2. Experimental cloud-point curves for the Figure 3. Phase behavior of the poly(iso-butyl acrylate)-poly(iso-butyl acrylate)-CO₂-iso-butyl acrylate system obtained in this study. ○, fluid→liquid+ liquid transitions ;■, fluid→liquid+ vapor transition ;●, liquid+ liquid→liquid1+ liquid2+ vapor (LLV) transitions ;----, suggested extension of the LLV line

Fig.3은 Poly(iso-butyl acrylate) + CO₂ + iso-butyl acrylate계의 상거동을 나타내었으며, 이때 iso-butyl acrylate계를 58.7 wt% 첨가했을 때, 양의 기울기를 가지면서 LCST곡선의 형태를 나타내었다. 또한 온도는 약44℃와 91bar이하에서 기체-액체 곡선이 나타나며, 온도 54℃, 64℃에서 압력 104bar, 117bar에서 액체-액체-기체곡선이 나타남을 알 수 있다.

Fig.4는 Poly(iso-butyl methacrylate) + CO₂ + iso-butyl methacrylate계에 대한 자료를 나타내었다. Poly(iso-butyl methacrylate) + CO₂계의 상거동은 온도 163℃와 압력 2046bar이하의 높은 압력에서 용해되었으며, Poly(iso-butyl methacrylate) + CO₂ + iso-butyl methacrylate계에 iso-butyl methacrylate를 각각 6.5, 12.6 wt% 첨가 하였을 때, 6.5wt%iso-butyl methacrylate계는 온도57-162℃, 압력 1017-1722bar압력에서 용해되었고, 12.6wt%iso-butyl methacrylate계에서는 온도43-160℃, 압력 874-1039bar압력에서 용해되었으며, 구름점 곡선이 음의 기울기로 증가 하는 것을 알 수가 있었으며, 이는 UCST(upper critical solution temperature)가 공존하는 영역을 보였다. 또한iso-butyl methacrylate를 각각 21.7, 32.3 wt% 첨가 하였을때, 21.7wt%iso-butyl methacrylate계는 온도47-161℃, 압력 643-778bar압력에서 용해되었고, 32.3wt%iso-butyl methacrylate계에서는 온도47-161℃, 압력 420-640bar압력에서 용해되었으며, 이는 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지면서 LCST거동을 나타내었다.

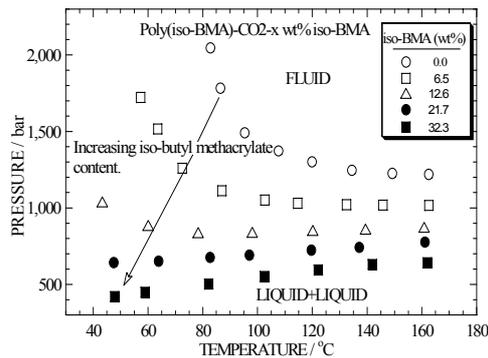


Figure 4. Experimental cloud-point curves for the poly(iso-butyl methacrylate)-CO₂-iso-butyl methacrylate system with different iso-butyl methacrylate concentration

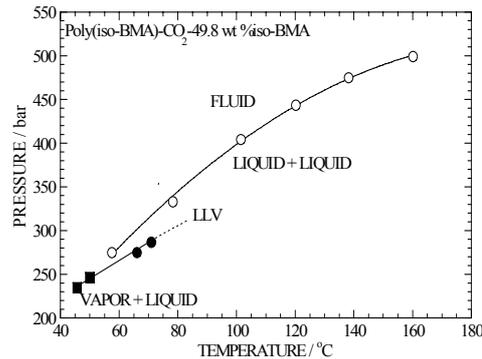


Figure 5. Phase behavior of the poly(iso-butyl methacrylate)-CO₂-49.8wt% iso-butyl methacrylate system obtained in this study. ○, fluid→liquid+liquid transitions ; ■, fluid→liquid+vapor transition ; ●, liquid+liquid→liquid1+liquid2+vapor (LLV) transitions ; ----, suggested extension of the LLV line

Fig.5는 Poly(iso-butyl methacrylate) + CO₂ + iso-butyl methacrylate계의 상거동을 나타내었으며, iso-butyl methacrylate계를 49.8wt%를 첨가했을 때, 양의 기울기를 가지면서 LCST곡선의 형태로 나타내었다. 또한 온도는 50°C 와 압력 246 bar이하에서 기체-액체 곡선이 나타났으며, 온도 66°C, 71°C에서 압력 275bar, 287bar에서 액체-액체-기체 곡선이 나타남을 알 수 있다.

결론

고압하에서 삼성분 본 연구는 초임계이산화탄소를 포함한 Poly(iso-butyl acrylate) + 모노머와 Poly(iso-butyl methacrylate) + 모노머 혼합물을 온도 50 ~ 160°C 범위에서, 2000 bar 까지 용해도실험을 수행하였다. Poly(iso-butyl acrylate) + 이산화탄소 혼합물에 iso-butyl acrylate 농도를 0, 3.2, 8.8, 18.1, 31.9 및 40.7 wt%에서 각각 상거동 변화를 나타내었다. iso-butyl acrylate의 농도를 증가 시키므로써 용해도 곡선은 음의 기울기(UCST)에서 양의 기울기(LCST)로 변화하였다. Poly(iso-butyl acrylate) + 이산화탄소 + 57.3wt% iso-butyl acrylate계의 상거동 곡선에서 삼상(LLV) 및 기포점이 나타남을 보였다. 그리고 Poly(iso-butyl methacrylate) + 이산화탄소에 iso-butyl methacrylate 모노머 혼합물의 농도는 0.0, 6.6, 12.6, 21.7 및 32.3 wt%에서 각각 상거동 변화를 나타내었다. 또한 iso-butyl methacrylate 농도가 증가함에 따라 UCST 에서 LCST 로 변화하였으며, Poly(iso-butyl methacrylate) + 이산화탄소 + 44.8wt% iso-butyl methacrylate계의 상거동 곡선에서 삼상(LLV)이 나타남을 보였다.

참고문헌

1. McHugh, M.A., Rindfleisch, F., Kuntz, P.T., Schmaltz, C. and Buback, M.: Polymer, 39, 6049(1998).
2. Buback, M. and Droge, Th.: Macromol. Chem. Phys., 200, 256(1999)
3. Xiong, Y. and Kiran, E.: Polymer, 36, 4817(1995)
4. Pan, C. and Radosz, M.: Ind. Eng. Chem. Res., 38, 2842(1999)
5. Wolf, B.A. and Blaum, G.: J. Polym. sci.: Part B: Polym. Phys., 13, 1115(1975)
6. Byun, H.S. and Kim, K.: Hwakhak Konghak, accepted 2000.
7. Byun, H.S., Hasch, B.M., McHugh, M.A., Mahling, F.O. and Buback, M.: Macromolecules, 29, 1625(1996)
8. Byun, H.S. and Jeon, N.S.: Fluid Phase Equilibria, 167, 133(2000).