

고압에서 이산화탄소-옥틸 아크릴레이트와 폴리(옥틸 아크릴레이트)-초임계 용매-옥틸 아크릴레이트 혼합물에 대한 용해도 측정

김상언, 유기풍¹, 변헌수*
 전남대학교 공학대학 화학시스템공학과
¹서강대학교 화공생명공학과
 (hsbyun@yosu.ac.kr*)

Solubility Measurement for the Poly(isooctyl acrylate)-Supercritical Solvents-Isooctyl Acrylate and CO₂-Isooctyl Acrylate System at Hight Pressure

Sang-Eon Kim, Ki-Pung Yoo¹, Hun-Soo Byun*
 Department of Chemical System Engineering, Chonnam National University
¹Department of Chemical Engineering, Sogang University
 (hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

상온 상압에서 균일한 유체는 흔히 기체와 액체로 분류된다. 하지만 이러한 물질도 임계점(Supercritical Point)의 한계를 넘으면 증발과정이 일어나지 않아서 기·액 상태의 구별을 명확히 할 수 없는 임계상태가 된다. 이러한 상태를 열역학에서는 초임계 유체라고 한다. 초임계 유체는 분자 밀도의 변화가 큰 것이 특징이다. 분자의 밀도는 액체에 가깝지만, 점도는 아주 낮아 기체에 가깝다. 또 확산이 빨라 열 전도성이 아주 높다. 이런 특징은 화학반응에 아주 유용하여, 용매로 상용하면 용질 주변의 용매 농도가 극히 높아지는 특이한 성질을 나타낸다. 따라서 초임계유체는 혼합물에서 특정한 성분을 추출·분리하는 능력이 뛰어나서 일상생활에서 인체에 유해한 물질을 분해하는 환경공업, 의약품 공업 및 식품공업 분야 등 고 부가가치 산업의 응용으로 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 하지만 이와 같은 연구에는 고분자 제조공정의 기초 자료인 상평형 자료가 필수적인데 이러한 자료는 극히 일부에 불과하다. 이에 따라 본 연구에서는 Poly(isooctyl acrylate)[PIOA]-CO₂-공용매 및 DME에 의한 상거동, [PIOA]와-Solvents 상거동을 측정하였다. 또한 동일 계열의 모노머 Isooctyl acrylate[IOA]와 초임계 유체 CO₂ 내의 압력-조성(P-x) 관계의 상거동을 측정하였으며, [IOA]-CO₂계에 대한 실험결과를 Peng-Robinson 상태방정식에 적용하여 모델링 하였다.

실험

1. 시약

본 실험에서 사용된 고분자 물질은 Poly(isooctyl acrylate)[PIOA, Mw : 60,000 CAS#9036-63-9]와 (Isooctyl acrylate)[IOA, Mw : 184.0, CAS#29590-42-9]는 Scientific Polymer Product Inc.의 제품을 사용하였다. 이 PIOA는 21.70%의 toluene에 녹여져 있으므로 이를 회전식 증발기에서 10시간(약 120℃) 이상 정제한 후 본 실험에 사용하였다. 초임계 유체인 이산화탄소(99%)는 대성산소(주)에서 공급 받아 그대로 사용하였다. 그 밖에 초임계 유체 DME(99.5%)는 여천 NCC에서 공급받아 사용하였고, Propane(98%)는 LG가스(E1)에서 공급받아 사용하였다. 본 연구에 사용된 특징은 Table 1.에 수록하였다.

Table 1. Critical Temperatures, Critical Pressures, Critical Densities, Polarizabilities, Dipole Moments, and Quadrupole Moments of the Solvents used in This Study

solvents	T _c (°C)	P _c (bar)	ρ_c (g/cm ³)	$\alpha \times 10^{25}$ (cm ³)	μ (D)	Q (esu·cm ²)
CO ₂	31.0	73.8	0.469	26.5	0.0	-4.3
DME	126.8	53.0	0.258	25.2	1.3	
Propane	96.7	42.5	0.217	62.9	0.08	1.2
Propylene	91.9	46.2	0.236	62.6	0.37	2.5
n-Butane	152.1	38.0	0.228	81.4	~0.0	
1-Butene	146.4	39.7	0.234	82.4	0.34	2.5

2. 실험장치

본 연구에 사용된 고압 상거동의 실험 장치는 variable-volume view cell을 이용한 정지형 장치로서 Fig.1에 나타내었다.

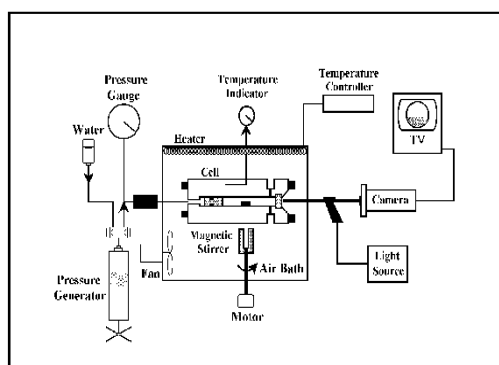


Figure. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in the this study.

상거동 실험과 관련하여 자세한 내용은 Byun등 [2,3]에 발표된 보문을 참고하길 바라며, 본문에서는 간단히 기술하고자 한다. 이 장치는 공중합체-용매혼합물에 대한 구름점 자료를 상온·상압에서 250°C와 약3,450bar까지 실험할 수 있는 정지형 장치로서 상거동 압력 발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5,75-60)와 압력 측정할 수 있는 압력 게이지(Pressure gauge, Dresser Industries, Model CM-124913, 0~3450 bar, accurate to within : ± 3.5 bar)를 사용하였다. 항온조의 온도조절은 PID Type의 온도 조절기 (Han Young Co, Model DX9)에 의해 제어 되었으며, 항온조 온도의 오차 범위는 ± 0.3 °C였다. 온도 측정은 디지털 멀티미터 (Yokogawa, Model 7563, accurate to within to $\pm 0.05\%$)에 RTD(Platinum Resistance thermal : Thermometric corp, Class A)를 연결하여 측정하였다. 평형조 내의 혼합물에서 일어나는 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, Model SMP-151)를 통하여 유체의 현상을 확인 할 수 있었다. 이 때 view cell을 밝게 볼 수 있게 Light Source(Olympus, Model ILK-5)를 사용하였다.

실험방법

삼성분계에서는 고분자를 평형조 내에 약 0.500g(5.0 \pm 0.5 wt%) 을 평량하여 넣은 후 장치 일부를 조립 및 설치한다. 이 때 평형조 안의 불순물을 제거하기 위해서 불활성 기체인 질소로 여러 번 정화한다. 모노머는 유리 실린지를 이용하여 정량하고 평형조 주입한다. 그 후 초임계 용매로

사용되어지는 CO₂를 주입하기 위해 고압용 볼베(High pressure Equipment Cof., ~50cc)에 CO₂를 넣고 평량한 후 평형조에 주입하고 다시 전자저울에 잔여 량의 CO₂를 평량하여 주입량을 계산한다. (다른 Solvents도 이러한 방식으로 평량하여 실험한다.) 용매를 넣은 후 모든 장치를 완전히 설치하고, single phase가 되도록 압력과 온도를 올려주면서 평형조 내의 고분자와 용매가 원활히 섞이기 위해서 이미 넣은 magnetic bar를 서서히 회전시켜준다. 일정시간 후 Single phase가 되면 온도를 보정한 후, 압력을 서서히 낮추면서 임의의 구름점을 찾는다. 구름점은 view cell의 Hazy상태 이후 상이 완전히 검게 변하는 점을 구름점으로 정의한다. 구름점을 얻은 후, 다시 압력을 가하면 Single phase로 돌아온다. 이 때 혼합물에 대한 물성의 변화는 없다.[1] 본 실험에서는 하나의 구름점을 얻는데 2회 이상 반복실험 하여 그 평균값을 자료로 채택했다.

결과 및 고찰

본 연구 삼성분계에서는 고분자 + CO₂의 혼합물에 공용매를 첨가하여 온도-압력 평형관계의 상거동을 나타내기 위해 실험을 행하였다. PIOA에 모노머 IOA의 x wt%에 따른 상거동 그래프와 DME의 x wt%에 따른 상거동 그래프는 Fig.2, Fig.3에서 각각 나타내었다. Fig 2에 44.5wt%의 IOA, Fig 3에서는 약 30.6wt%의 DME를 첨가하였을 때는 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지는

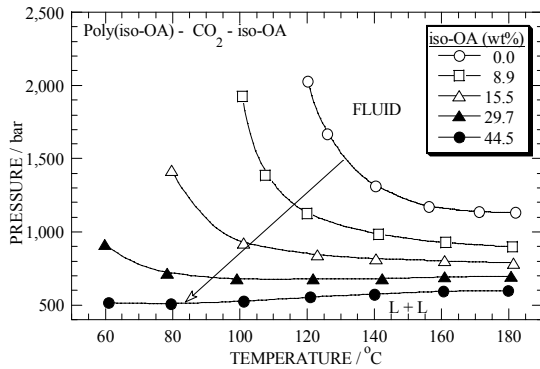


Fig. 2. Experimental cloud-point curves for the PIOA-CO₂-x wt% IOA System

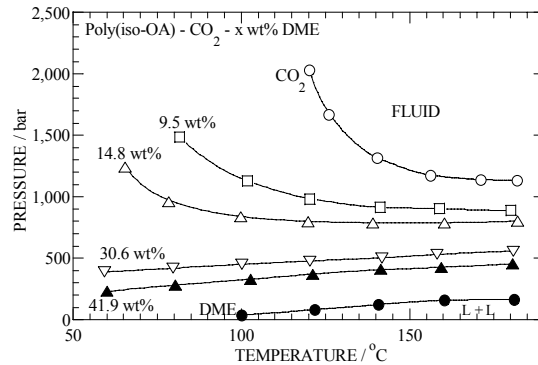


Fig. 3. Experimental cloud-point curves for the PIOA-CO₂-x wt% DME System

LCST 거동을 나타내었다. Fig 5.에서는 Peng-Robinson 상태 방정식의 혼합식에 의해 k_{ij}와 n_{ij}를 결정하고 IOA-CO₂ 혼합물 파라메타를 이용하여 80°C에서 계산한 계산값과 실험값을 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 택하여 그 값을 최적의 파라메타로 선정하였다. 그 결과 80°C에서 IOA-CO₂ 혼합물 파라메타의 최적의 값은 k_{ij} = 0.023 n_{ij} = -0.045로 결정되었으며, k_{ij} = 0, n_{ij} = 0 일 때에 좋은 일치율을 보이며 그 값을 서로 비교하여 곡선의 변화를 나타내었다.

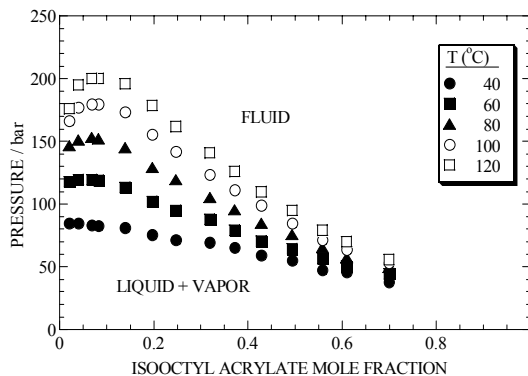


Fig. 4. Experimental isotherms for the IOA-CO₂ System obtained in this study at 40,60,80,100,120°C

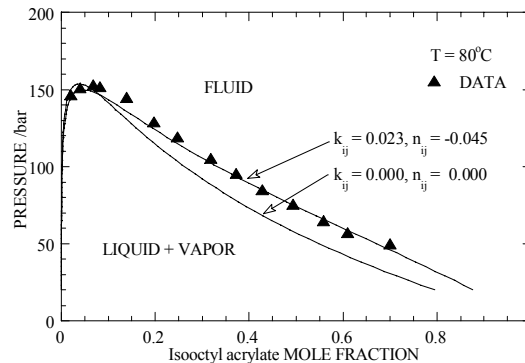


Fig. 5. Comparison of the best fit of Peng-Robinson equation of state to the IOA-CO₂ System at 80°C

그리고 Fig 6에서는 IOA-CO₂계의 최적 파라메타와 임계 물성값을 이용하여 혼합물에 임계점의 궤적을 나타내었다. 그림에서 실선은 IOA-CO₂의 증기압곡선이며 [4,5]점선은 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 계산된 혼합물 임계곡선을 나타내었으며, 임계곡선과 궤적들은 실험값과 좋은 일치를 보였다.

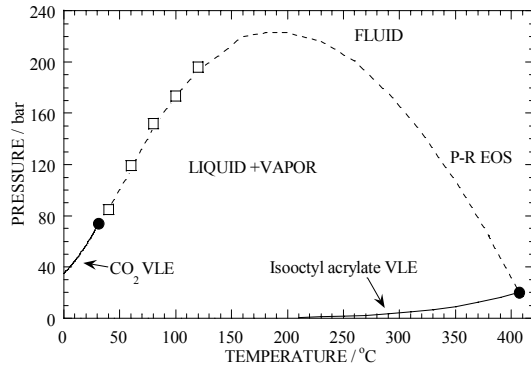


Fig. 3. Pressure-temperature diagram for the IOA-CO₂ System

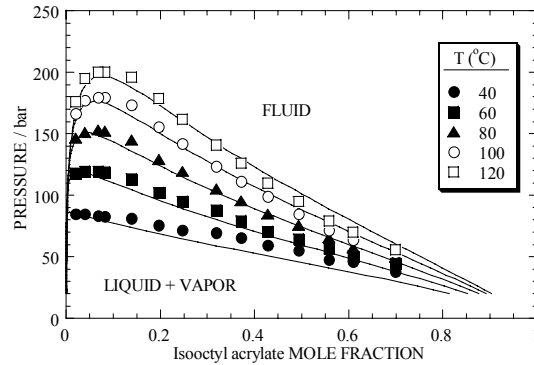


Fig. 4. A comparison of the experimental data (symbols) for the IOA-CO₂ System

결론

본 실험에서는 PIOA-CO₂계에서 모노머 IOA wt%에 따른 상거동 현상을 관찰하였고, PIOA-CO₂-DME의 상거동도 관찰하였다. 여기서 공용매로 들어간 IOA, DME의 농도가 증가함에 따라 용해도 곡선은 음의 기울기(UCST)에서 양의 기울기(LCST)로 나타남을 보였고 같은 아크릴계열의 IOA-CO₂계의 실험에서는 온도가 증가할수록 용해도 또한 증가함을 나타내었다. 또한 압력-온도관계에서 혼합물 임계곡선을 나타내었으며, 동시에 실험치에 대한 혼합물의 임계치를 나타내었다. 본 연구에서 실험한 결과를 Peng-Robinson 상태 방정식에 적용하였다. IOA-CO₂계는 온도와 무관한 두 파라메타를 조절하여 결정된 최적의 값은 $k_{ij} = 0.023$, $n_{ij} = -0.045$ 였다. 그 결과 계산값과 실험값은 좋은 일치를 보였으며, 수행된 계산값은 전형적인 type I의 형태를 나타내었다.

감사

본 연구는 에너지 관리공단 프로젝트형 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Byun, H. S., and Kim, C. B., : Phase Behavior of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-Solvent System at High Pressure, 426 (1998)
2. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, F. O. and Buback, M. : Macro molecules, 29, 1625(1996)
3. Byun, H. S. and Jeon, N. S. : Fluid Phase Equilibria, 167, 133(2000)
4. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987)
5. N. B. Vargaftik, "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases", Springer-Verlag, Berlin (1983)