

초임계유체-고분자계의 상평형

장성호, 성환도, 심재진, 배효광
영남대학교 공과대학 화학공학과

Phase Equilibria of Supercritical Fluid-Polymer Systems

S.-H. Chang, H.-D. Sung, J.-J. Shim, H. K. Bae
Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

서론

에너지 비용의 증가와 환경문제에 대한 관심이 고조되면서 새로운 분리기술인 초임계추출공정이 각광을 받게 되었다. 1879년 Hannay와 Hogarth[1]에 의해 처음 소개된 이후 1960년대에 들어오면서 초임계유체에 대한 본격적인 연구가 시작되었다. 1970년대에는 천연식물로부터 식용유를 추출하고, 커피에서 카페인을 추출[2], 담배에서 니코틴 제거 등의 식품공업 및 비타민의 정제와 같은 의약품 공업에 이용되어졌으며[3], 원유에서 아스팔트 유분의 제거와 원유 및 중질유의 경질화 등의 에너지산업에도 그 응용 범위가 확대되었다. 최근에는 섬유의 염색[4] 및 고분자에 첨가제의 주입, 고분자의 정제, 고분자에어로겔 제조 등의 고분자공정에도 관심이 고조되고 있다[5, 6]. 이러한 고분자공정들을 설계하고 실용화하기 위해서는 초임계유체-고분자계의 상평형 data가 필요하다.

본 연구에서는 silicone rubber, polyisobutylene, polystyrene 그리고 polymethyl methacrylate 등의 고무상고분자 및 유리상고분자들에 초임계 CO₂가 sorption 되는 양을 측정하고자 한다. 그리하여 초임계유체-고분자계의 상평형을 이해하고 이를 이론적으로 해석함으로써 다른 조건에서의 상평형을 쉽게 예측할 수 있도록하고자 한다.

실험

Polyisobutylene (M_w : 4,700,000), polystyrene (M_w : 280,000), polymethyl methacrylate (M_w : 120,000)은 미국의 Aldrich사에서 구입하였으며, silicone rubber는 고려화학에서 구입하여 사용하였다. CO₂의 순도는 99.99%인 것을 사용하였고, 실험에 사용된 고무상고분자의 두께는 20 - 30 mil이며, 유리상고분자의 두께는 0.5 mil 이하의 것으로 사용하여 평형에 도달하는 시간을 줄일 수 있었다. 먼저 Fig. 1의 장치내부를 vacuum으로 만든 후 시료를 4000 psia의 CO₂로 처리하여 저분자 및 불순물을 제거하였다. Reservoir의 부피를 정확히 측정한후 valve 4를 열어 sorption cell에 He을 흘려보내 평형압력이 된후 cell의 부피를 계산하였다.

Pressure generator를 이용하여 CO₂의 압력을 증가시켜 reservoir에 공급하고 다

시 그 중 일부를 sorption cell 에 공급하여 고분자에 sorption 시켰다. Sample cell 과 reservoir 의 압력의 차이를 이용하여 sorption 양을 계산하였다. 유리상고분자의 경우 평형에 도달하는데 시간이 오래 걸리므로 흡착시간을 3 시간 이상 유지하였다.

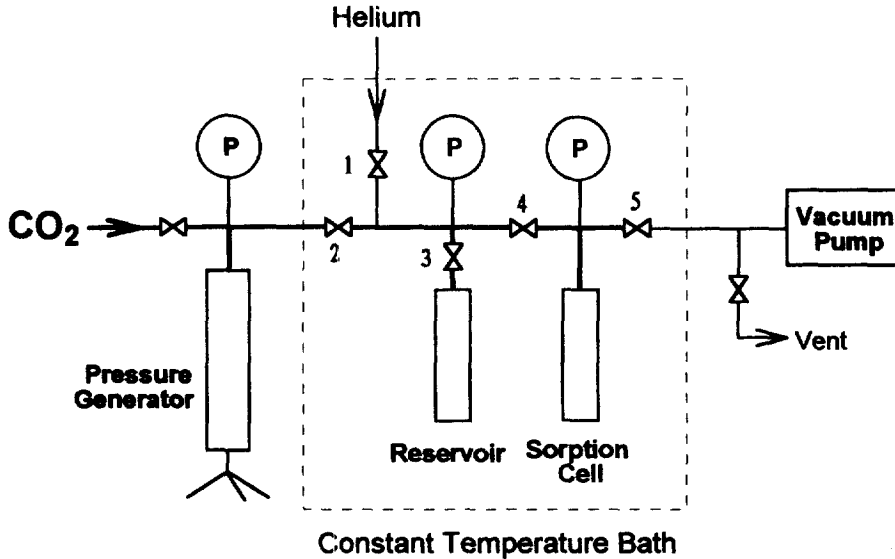


Figure 1. Schematic Diagram of Experiment Apparatus

결과 및 검토

Fig. 1 의 실험장치를 사용하여 35 °C에서 CO₂ 의 고분자내에서의 sorption 을 측정 한 결과 고무상고분자는 전구간에서 sorption 량이 급격히 증가하는 isotherm 을 나타냈으며, 압력이 증가할 수록 팽윤되는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 2). 이러한 팽윤현상에 의하여 cell 의 빈공간이 줄어들므로 이를 고려하여 sorption 량을 좀 더 정확히 계산하였다. 유리상고분자는 압력이 증가할 수록 sorption 량이 증가하다가 어느 압력이상에서는 더이상 증가하지 않는 isotherm 과 유리전이압력 이상의 압력에서 sorption 량이 계속 증가하는 형태의 isotherm 을 관찰할 수 있었다 (Fig. 3).

고무상고분자의 sorption 은 Flory 식으로 나타낼 수 있었으나, 유리상고분자는 그 구조특성상 아래와 같은 Henry'law 와 Langmuir 식을 조합한 형태의 dual-mode sorption 식으로 더 잘 묘사되었다.

$$C = C_D + C_H \tag{1}$$

$$C = k_D \cdot P + \frac{C'_H bP}{(1 + bP)} \tag{2}$$

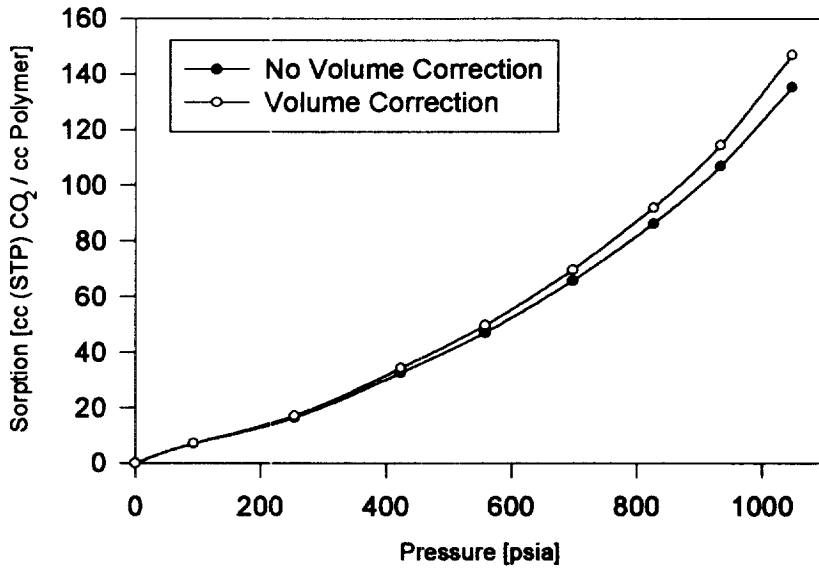


Figure 2. Sorption of CO₂ in silicone rubber at 35 °C

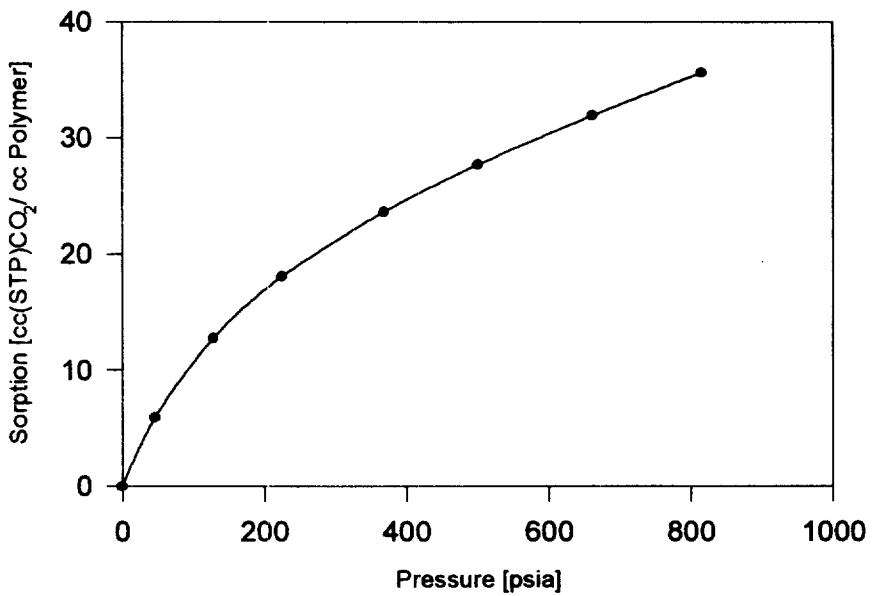


Figure 3. Sorption of CO₂ in PS at 35 °C

여기서 k_D 는 Henry's law 상수[cc (STP) / cc polymer · atm], b 는 Langmuir affinity 상수[atm⁻¹], C'_H 는 Langmuir capacity 계수[cc (STP) / cc polymer]이다.

결론

Dual-mode sorption 식은 초임계 CO₂-유리상고분자계에서 매우 정확한 상관관계를 보여주었다. P_g 이상의 압력에서 sorption 량이 계속 증가하는 isotherm 을 관찰할 수 있었다. sorption 량은 유리상고분자보다 고무상고분자의 sorption 량이 많았다. 초임계 CO₂-고분자계의 상평형 data 는 고분자계의 상평형을 이해하고, 다른 조건에서의 상평형을 예측하는데 이용할 수 있다. 이것은 또한 고분자에서 저분자물질을 추출하거나, 첨가제 주입 등의 고분자 처리기술에 꼭 필요한 기초자료로 활용될 수 있다.

참고문헌

1. Hannay, J. B., and J. Hogarth : *Pro. Roy. Soc (London)*, **29**, 178 (1880).
2. Zosel, K. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 702 (1978).
3. Nieass, C. S., M. S. Wainwright, and R. P. Chalin : *J. Chromatogr.*, **194**, 335 (1980).
4. 장기혁 : 석사학위논문, 영남대학교 화학공학과, (1994).
5. Johnston, K. P., and M. L. Penninger : *Supercritical Fluid Science and Technology*, ACS Symposium Series 406, American Chemical Society, 1989.
6. Shim, J.-J., and K. P. Johnston : *AICHE J.*, **35**, 1097 (1989).
7. McHugh, M. A., and V. J. Krukoni : *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, Butterworths, London, 1986.
8. Koros, W. J., D. R. Paul, and A. A. Rocha : *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976).
9. Fleming, G. K., and W. J. Koros : *Macromolecules* **19**, 2285 (1986).
10. Paul, D. R., M. Garcin, and W. E. Garmon : *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 609 (1976).