

초임계 용매와 공용매내에서 poly(n-octyl methacrylate)와 poly(n-octyl acrylate)의 상거동

김상언, 이동현, 변헌수*
여수대학교 화학공학과
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

Phase Behavior of Poly(n-octyl methacrylate) and poly(n-octyl acrylate) with Supercritical Solvents and Cosolvent system

Sang-Eon Kim, Dong-Hyun Lee, Hun-Yoo Byun*
Department of Chemical Engineering, Yosu National University
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

최근 들어 국내·외적으로 고분자 물질은 정밀화학 뿐만 아니라 식품공업, 환경공업 및 의약품 공업 분야 등 고 부가가치 산업의 응용으로 많은 연구가 진행되어 왔고 고분자 물질 개발에 대한 다양한 연구도 계속되어 왔다.[1,2] 하지만 이와 같은 연구에는 고분자 제조공정의 기초자료인 상평형 자료가 필수적인데 이러한 자료는 극히 일부에 불과하다. 이에 따라 본 연구에서는 Poly(n-octyl acrylate)[POA] 및 Poly(n-octyl methacrylate)[POMA]- CO₂ - 공용매 및 DME에 의한 상거동과 LLV, 그리고 Propylene(99.5%), 1-Butene(99.5%), n-Butane(96~97%)을 포함한 고분자와의 상거동을 실험을 통해 관측하였다.

실험

1. 시약

본 실험에서 사용된 고분자 물질은 Poly(n-octyl acrylate)[POA, CAS#25266-13-1]와 Poly(n-octyl methacrylate)[POMA, CAS#25087-18-7]는 Scientific Polymer Product Inc.의 제품을 사용하였다. 이 POA와 POMA에는 각각 39.52%와 23.60%의 toluene이 포함되어 있어서 실험 시 순수한 고분자만을 사용하여 실험의 정확한 데이터를 얻기 위해 이를 회전식 증발기에서 10시간(약 120°C) 이상 정제한 후 본 실험에 사용하였다. 초임계 유체인 이산화탄소(99%)는 대성산소(주)에서 공급받아 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 고분자 물질 POA와 POMA의 특징은 Table 1.에 수록하였으며, 용매의 특징은 Table 2.에 수록하였다.

Table 1. Select properties of POMA and POA by Scientific Polymer Products Inc. and used in this study

Name	Structure	Mw	T _{melt} (°C)	Vapor Density
Poly(n-octyl methacrylate)	$\text{-(C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-O-C(=O)-C=C-)}_n$	100,000	-95	3.1
Poly(n-octyl acrylate)	$\text{-(C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-O-C(=O)-C=C-)}_n$	100,000	-95	3.1

Table 2. Critical Temperatures, Critical Pressures, Critical Densities, Polarizabilities, Dipole Moments, and Quadrupole Moments of the Solvents used in This Study[3]

solvent	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	
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.

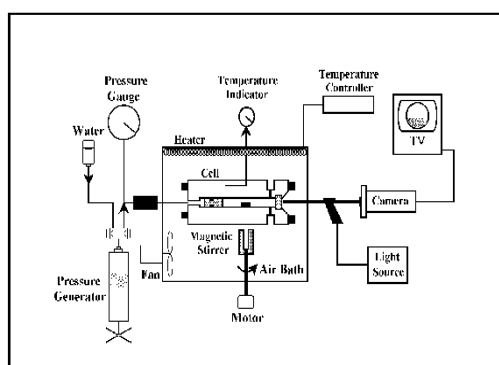


Figure. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in the this study.

상거동 실험과 관련하여 자세한 내용은 Byun등 [4,5]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 이용하였으

며, 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

고분자를 평형조 내에 약 0.500g(5.0±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 하나의 포트를 열어 빠르게 모노머를 주입한 후 포트를 닫는다. 그 후 용매를 주입하기 위해 고압용 봄베(High pressure Equipment Cof., ~50cc)에 이산화탄소를 넣고 평량한 후 평형조에 주입하고 다시 전자저울에 잔여 량의 이산화탄소를 평량하여 주입한 량을 계산한다. (DME, Propylene, n-butane, 1-butene 등의 Solvents도 이러한 방식으로 주입하여 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.[3] 반복 실험은 원하는 가장 높은 온도에서 온도를 일정간격으로 떨어뜨리면서 구름점의 압력을 찾아낸다. 본 실험에서는 하나의 구름점을 얻는데 2회 이상 반복실험 하여 그 평균값을 자료로 채택했다.

결과 및 고찰

고압에서 고분자 + CO₂의 혼합물에 공용매를 첨가하여 온도-압력 평형관계의 상거동을 나타내기 위해 실험을 행하였다. POMA와 POA에 모노머 n-Octyl acrylate [OA]와 n-Octyl methacrylate [OMA]의 x wt%에 따른상거동 그래프는 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다. Fig 2에 23.4wt%의 OA, Fig 3에서는 약 31.0wt%의 OMA에서 U-LCST 공존영역을 나타냈으며 OA를 36.0wt% 첨가하였을 때는 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지는 LCST 거동을 나타내었다.

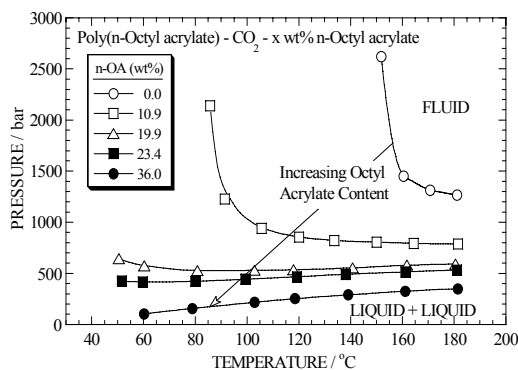


Fig. 2. Experimental cloud-point curves for the PNOA-CO₂-x wt% NOA System

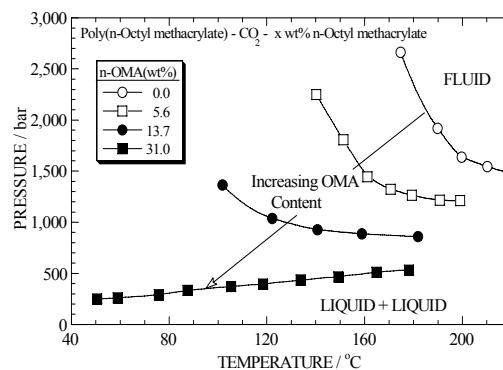


Fig. 3. Experimental cloud-point curves for the PNOMA-CO₂-x wt% NOMA SYSTEM

Fig 5.에서도 PNOA에 CO₂의 혼합물에 공용매 DME를 첨가하여 wt%에 따른 상거동을 관찰하였다. 이 그래프 또한 공용매가 고농도 일수록 음의 기울기를 가지는 UCST에서 양의 기울기를 가지는 LCST 거동을 보였다. 초임계 용매인 Alkane계열의 n-Butane은 Alkene계열의 1-Butene보다 약 4~12bar의 압력 차이에서 C.P(Cloud point)를 보였으나 propane(Alkane)의 경우 약

240bar(140°C) 이상에서는 이와 다르게 propylene(Alkene)보다 작은 압에서 C.P가 관찰되었다.

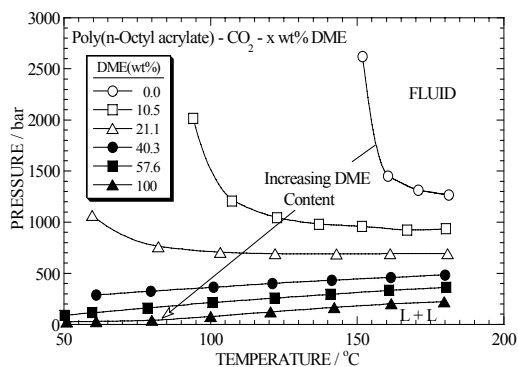


Fig. 4. Experimental cloud-point curves for the PNOA-CO₂-DME System

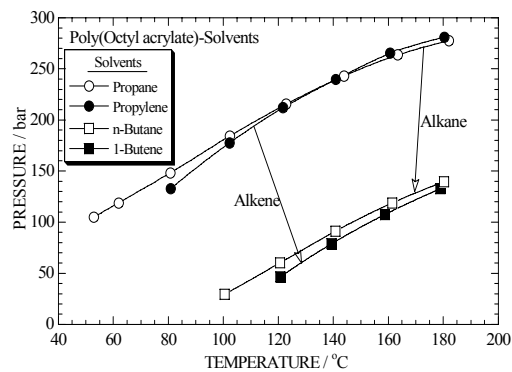


Fig. 5. Experimental cloud-point curves for the PNOA-CO₂-Solvents System

결론

본 실험에서는 POA와 POMA에 CO₂와 모노머 OA와 OMA의 wt%에 따른 상거동 현상을 관찰하였고, POA-CO₂-DME의 상거동도 관찰하였다. 여기서 혼합물로 들어간 OA, OMA, DME의 농도가 증가함에 따라 용해도 곡선은 음의 기울기(UCST)에서 양의 기울기(LCST)로 나타남을 보였다. POA-CO₂ 혼합물에 36wt% OA 상거동 곡선에서의 삼상(LLV)은 약 91.4bar(50.9°C)에서 나타남을 관찰하였고, POMA-CO₂-42.4wt% OMA의 상거동 곡선에서의 삼상(LLV)은 약 76.3bar(40.8°C)에서 관찰되었다. 그리고 본 실험에서 Alkane계열과 Alkene계열의 또 다른 상거동을 관찰할 수 있었다.

감사

본 연구는 상업자원부 / 에너지 관리공단 프로젝트형 사업지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Byun, H. S. and Jeon, N. S. : Fluid Phase Equilibria, 167, 113(2000)
2. Kwak, C. and Byun, H. S. : J. Korean Ind. Eng. Chem.(Korean Version), 10, 324(1999)
3. Buyn, H. S., and Kim, C. B., : Phase Behavior of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-Solvent System at High Pressure, 426 (1998)
4. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, F. O. and Buback, M. : Macro molecules, 29, 1625(1996)
5. Byun, H. S. and Jeon, N. S. : Fluid Phase Equilibria, 167, 133(2000)