

초임계 용매를 포함한 Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene]와 Poly[p-decyl(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene]의 용해도 측정

이동현, 변헌수*, 배원¹, 김병각², 이종찬², 김화용²
 여수대학교 화학공학과; ¹미원상사(주); ²서울대학교 화학생물공학부
 (hsbyun@yosu.ac.kr*)

Phase Behavior on the Ternary System of Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] and Poly[p-decyl(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] with Supercritical Solvents

Dong-Hyun Lee, Hun-Soo Byun*, ¹Won Bae,
²Byung-Gak Kim, ²Jong-Chan Lee, ²Hwayong Kim
 Department of Chemical Engineering, Yosu National University
¹Miwon Commercial Co. Ltd.

²School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul 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 분자처럼 떠돌아 다니는데, 이런 상태에 있는 유체를 초임계유체(supercritical fluid)라 한다. 초임계 추출 기술을 새로운 분야에 적용시킬 경우에 실험 데이터를 일반적인 열역학적 측면에서 해석하면 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점부근에서 혼합물의 상거동현상이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 이와 같은 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.[1, 2]

본 연구의 목적은 고압에서 초임계 용매인 이산화탄소 및 디메틸에테르 내에서 Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] 과 Poly[p-decyl(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene]의 상거동 측정을 통해 polystyrene에 치환된 관능기의 종류 (oxy, thio, sulfonyl) 및 그에 연결된 알킬기를 과불소 알킬기로 변화시켰을 때에 나타나는 변화를 실험적으로 규명하는데 있다.

실험

1. 재료 및 용매

본 실험에 사용된 Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] 과 Poly[p-decyl(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] 고분자는 미원상사(주)에서 공급받아 더 이상 정제 없이 그대로 실험에 시용하였으며, 초임계 유체인 CO₂는 대성산소(주)(순도:99.9%이상)에서 공급 받았으며, DME (순도 : 99.9%)는 여천 NCC(주)에서 각각 공급받아 사용하였다. 본 연구에 사용된 용매의 물성을 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of the solvents used in this study.[3, 4]

Solvents	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$P_c(\text{bar})$	$\rho_c(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\alpha(\text{cm}^3 \cdot 10^{25})$	$\mu(\text{D})$	$Q(\text{erg}^{1/2} \cdot \text{cm}^{5/2} \cdot 10^{26})$
CO ₂	31.0	73.8	0.468	26.5	0.0	-4.3
DME	126.8	53.0	0.258	52.2	1.3	-

2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압상거동 측정 실험장치는 정지형으로서 자세한 내용은 Byun 등 [5, 6]에 발표된 보문을 참고하길 바라며, Fig. 1에서 보는 바와 같이 상온, 상압에서 250 °C와 3,000 bar 근처까지 상거동 실험을 할 수 있는 장치이며, 평형조내의 압력측정은 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력게이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-108952, 0-3, 450 bar, accurate to within ± 3.5 bar)를 상용하였다. 공기항온조 온도조절은 PID type의 온도조절기(Han young Co., Model DX9, accurate to within ± 0.3 °C)로 상용하였으며, 평형조의 재질은 고압에서 견딜 수 있는 스테인리스 합금 Nitronic 50 (Armco Specialty Steels Corp.)이었으며, 내부의 혼합물 현상을 볼 수 있게 하기 위해서 보어스코프 (Olympus Corp., Model R100-038-000-50)를 사용하였으며, 이와 연결된 CCD 카메라 (Watec Co., Model WAT-202B)를 이용하여 모니터 (Samsung, Model SPM-14HC)로 상의 변화되는 현상을 관찰하였다.

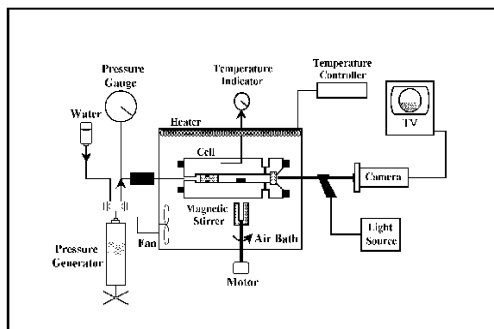


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

먼저 실험을 수행하기 앞서, 고분자 물질을 약 0.3 - 0.5 g (허용오차 : ± 0.002 g)내에서 저울에 측정하여 view cell내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. view cell내의 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로 여러 번 purge한다. 초임계 용매를 주입하기 위해 조그마한 고압용기 (High Pressure Equipment Co., 가용용적 : 30 cc)내에 용매를 주입한 후 평량한 다음 view cell내에 약 7.0 - 11.0 g (허용오차 : ± 0.004 g)을 주입하고, 실험하고자 하는 시료인 고분자와 용매가 서서히 용해되어 원활하게 magnetic bar가 움직이면서 하나의 상으로 만든다. 하나의 상에서 일정온도와 압력에서 최소한 30 - 40분 이상 유지하면 상평형에 도달한다. 이때 하나의 상을 얻은 데 최소한 2회 이상의 반복 실험을 하였다. 얻은 실험결과의 재현성은 ± 5 bar 오차범위 내에서 결정되며, 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2은 초임계 CO₂ 혹은 DME을 포함한 Poly(p-perfluorooctyl-ethyleneoxymethyl styrene)와의 이성분 상거동을 서로 비교하였다. Poly(p-perfluorooctyl-ethyleneoxymethyl styrene) + CO₂는 온도 60 - 180 °C범위에서 압력은 480 bar내외에서 LCST거동을 나타내었다. 또한 Poly(p-perfluorooctyl-ethyleneoxymethyl styrene) + DME의 혼합물은 온도가 180 °C에서 120 °C로 감소함에 따라 압력이 140 bar에서 70 bar로 감소하였으며, 두 계의 상거동을 비교하면 온도 약 160 °C에서 압력 약 340 bar정도차이를 보였으며, 이는 초임계 용매인 CO₂와 DME를 서로 비교하면 CO₂는 비극성인 반면 DME는 극성물질로서, 고분자 극성물질

인 Poly(p-perfluorooctyl-ethyleneoxymethyl styrene)와 극성용매인 DME는 반응성과 친화력이 좋아 압력이 낮게 나타났다. Fig. 3는 초임계 용매인 CO₂ 및 DME 내에서 Poly(p-decyloxymethyl styrene)에 대한 이성분 및 삼성분계의 상거동 자료와 곡선을 얻기 위해 실험을 수행하였다. Poly(p-decyloxymethyl styrene) + DME + 14.4wt% CO₂의 온도 80 - 180 °C와 압력 25 - 215 bar 범위에서 구름점 곡선이 나타났으며, 온도가 감소할수록 압력은 낮아졌다. 이성분 Poly(p-decyloxymethyl styrene) + DME의 상거동은 온도 100 - 180 °C와 압력 190 bar내외에서 LCST거동을 보였다.

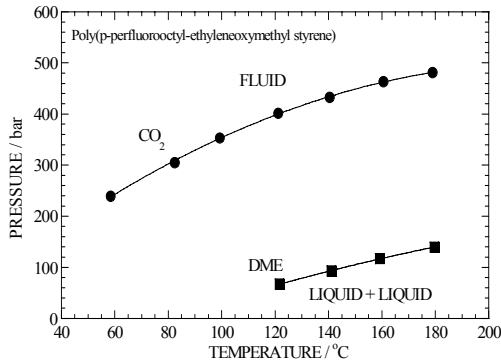


Fig. 2. Comparison of phase behavior for binary system of Poly(p-perfluorooctyl-ethyleneoxymethyl styrene) in supercritical CO₂ and DME.

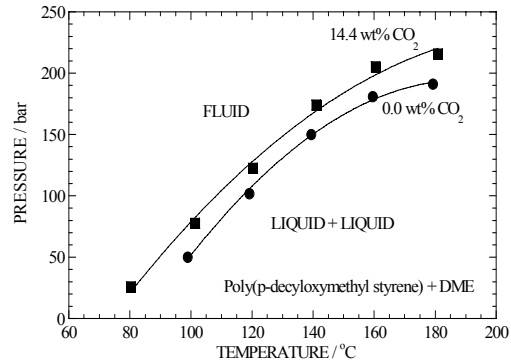


Fig. 3. Effect of CO₂ as a cosolvent for 14.4wt% Poly(p-decyloxymethyl styrene) in supercritical DME.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 이성분 Poly(p-perfluorooctyl-ethylenethiomethyl styrene) + CO₂계의 구름점은 온도 60 - 180 °C와 압력 260 - 480 bar 범위에서 LCST 거동이 관찰되었으며 Poly(p-perfluorooctyl-ethylenethiomethyl styrene) + DME 계에 대해서도 온도 140 - 180 °C와 압력 110 - 67 bar 범위에서 역시 LCST 거동을 하는 것으로 관찰되었다. Fig. 5에는 초임계 용매인 CO₂와 DME내에서 Poly(p-decylthiomethyl styrene)에 대한 상거동 측정 결과를 나타내었다. Poly(p-decylthiomethyl styrene) + DME 혼합물에 공용매인 CO₂를 10.1wt% 첨가하였을 때, 온도 60 - 180 °C와 압력 90 - 315 bar에서 구름점을 관찰할 수 있었으며, 이성분인 Poly(p-decylthiomethyl styrene) + DME계의 경우에는 온도 60 - 180 °C와 압력 20 - 260 bar에서 구름점을 관찰할 수 있었고 두 계 모두다 구름점의 기울기가 LCST거동을 나타내었다.

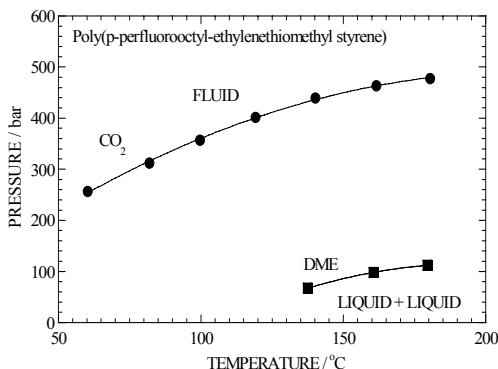


Fig. 4. Comparison of phase behavior for binary system of Poly(p-perfluorooctyl-ethylenethiomethyl styrene) in supercritical CO₂ and DME.

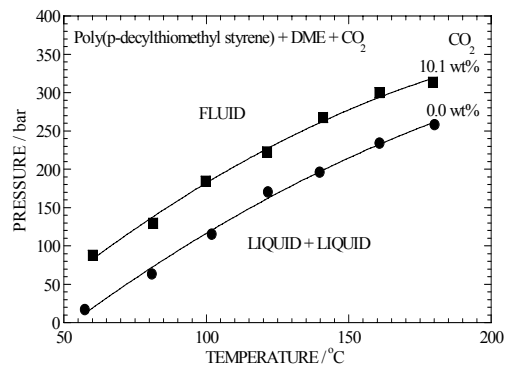


Fig. 5. Effect of CO₂ as a cosolvent for 14.4 wt% Poly(p-decylthiomethyl styrene) in supercritical DME.

Fig. 6에는 초임계 CO₂ 및 DME내에서 Poly(p-perfluorooctyl-ethylenesulfonylmethyl styrene)에 대한 이성분의 상거동 곡선을 나타내었다. Poly(p-perfluorooctyl-ethylenesulfonylmethyl

styrene) + CO₂ 혼합물은 온도가 증가함에 따라 구름점의 압력이 감소하다가 다시 증가하는 U-LCST 거동을 나타내었으며, Poly(p-perfluorooctyl-ethylenesulfonylmethyl styrene) + DME계의 구름점은 온도 140 - 200 °C 범위에서 압력이 서서히 감소하는 LCST영역을 나타내었다. Fig. 7에는 Poly(p-decyl sulfonylmethyl styrene) + DME혼합물에 공용매인 CO₂를 0.0, 15.6, 44.3 및 56.4wt%를 첨가 하였을 때의 상거동 변화를 나타내었다. 44.3, 56.4wt%의 CO₂ 첨가한 계는 온도 55 - 180 °C, 압력 630 - 2125 bar 압력에서 구름점이 관찰되었으며 UCST 거동을 나타내었다. 15.6wt% CO₂ 첨가된 계에 대해서는 온도 60 - 180 °C 범위에서 압력은 240 - 380 bar에서 구름점이 관찰되었으며 전형적인 LCST거동을 보였다.

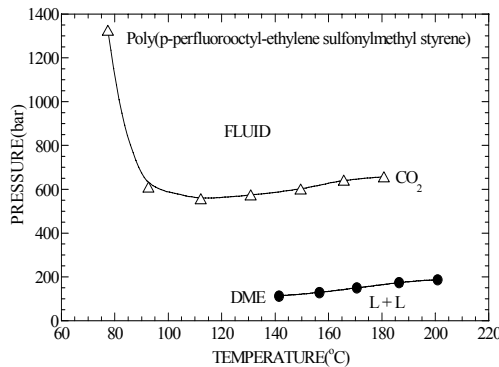


Fig. 6. Comparison of phase behavior for binary system of Poly(p-perfluorooctyl-ethylenesulfonylmethyl styrene) in supercritical CO₂ and DME.

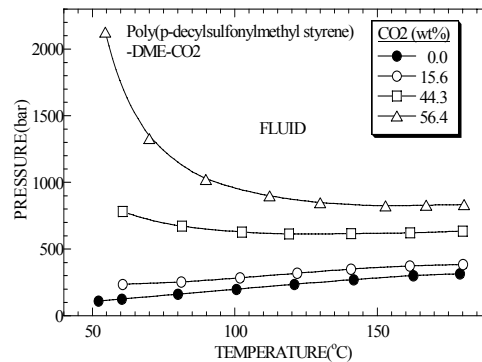


Fig. 7. Experimental cloud-point curves for the Poly(p-decyl sulfonylmethyl styrene) + DME + CO₂ system with different CO₂ concentration.

결론

본 연구는 초임계 용매인 이산화탄소 및 디메틸에테르 내에서 Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene]와 Poly[p-decyl(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene]에 대한 구름점 곡선을 얻었다. 특히 Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] - CO₂ 혼합물의 구름점을 온도 60 - 180 °C와 압력 1,325 bar 범위까지 측정하였다. Poly[p-perfluorooctyl-ethylene(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] + DME계는 비교적 낮은 압력에서도 잘 용해됨을 알 수 있었다. Poly[p-decyl(oxy, thio, sulfonyl)methyl styrene] - DME 혼합물도 온도 180 °C와 300 bar 이하에서 쉽게 용해되었다. 또한 Poly(p-decylsulfonylmethyl styrene) - DME 혼합물에 이산화탄소 농도를 15.6, 44.3 및 56.4wt%를 첨가한 상거동 곡선은 LCST영역에서 UCST영역으로 변화되어가는 과정을 보였다.

참고문헌

1. DeSimone, J. M., Guan, Z. and Elsbernd, C. S.: Science, 257, 945(1992).
2. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, G. O. and Buback, M.: Macromolecules, 29, 1625(1996).
3. Byun, H. S. and Kim, K.: HWAHAK KONGHAK, 38, 479(2000).
4. McHugh, M. A., Rindfleisch, F. P., Kuntz, T., Schmalts, C. and Buback, M.: Polymer, 39, 6049(1998).
5. Byun, H. S., DiNoid, T. P. and McHugh M. A.: J. Chem. Eng. Data, 45, 810(2000).
6. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: Fluid Phase Equilibria, 167, 113(1999).