

고압에서 Poly(butyl methacrylate)-CO₂-Butyl methacrylate계의 상거동에 관한 공용매의 영향

김근빈 · 변현수[†]

여수대학교 화학공학과
(2000년 2월 1일 접수, 2000년 3월 7일 채택)

Cosolvent Effect on Phase Behavior of Poly(butyl methacrylate)-CO₂-Butyl Methacrylate System at High Pressure

Kunbin Kim and Hun-Soo Byun[†]

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu, Chonnam 550-749, Korea
(Received 1 February 2000; accepted 7 March 2000)

요 약

본 연구에서는 삼성분계인 poly(butyl methacrylate)[PBMA]-CO₂-butyl methacrylate[BMA] 혼합물에 대해 온도 36-234 °C, 압력 2,000 bar까지 실험을 수행하여 상거동 자료를 얻었으며, 이때 공용매인 BMA 농도는 7.9, 16.2, 29.8 및 40.7 wt% 이었다. 공용매의 농도가 증가함에 따라 음의 기울기에서 양의 기울기로 변화되는 과정을 나타내었다. 그리고 PBMA-CO₂ 용액에 BMA의 농도를 55.0 wt%로 첨가하여 상거동 변화를 나타내었으며, BMA의 농도가 55.0 wt%일 때 삼상(LLV)이 나타남을 보였다. 또한 PBMA 고분자는 CO₂에 온도 234.3 °C, 1,419 bar 압력에서 용해되었다. 이성분계인 CO₂-BMA 혼합물에 대해 압력-조성관계를 35.0, 75.0 및 110.0 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 19-158 bar 범위였다. CO₂-BMA계에 대해 동일한 압력에서 CO₂의 용해도는 온도가 증가함에 따라 감소함을 보였다. CO₂-BMA계의 실험결과를 Peng-Robinson과 statistical associating fluid theory(SAFT) 상태방정식에 모델링하였다. 온도에 독립적인 파라미터를 이용하여 두 상태식에 의해 계산한 계산치와 실험치를 비교하여 나타내었다.

Abstract -- Phase behavior data for ternary poly(methyl methacrylate)[PBMA]-CO₂-butyl methacrylate[BMA] are measured in the temperature range of 36 to 234 °C, to pressure as high as 2,000 bar, and with cosolvent concentrations of 7.9, 16.2, 29.8, and 40.7 wt%. This system changes the pressure-temperature slope of the phase behavior curves from negative to positive as the cosolvent concentration increases. The addition of 55.0 wt% BMA to PBMA-CO₂ shows the change of LLV phase behavior. The PBMA-pure CO₂ system dissolves at 234.3 °C and 1,419 bar. Pressure-composition isotherms are also shown for the CO₂-BMA at 35.0, 75.0, and 105.0 °C and in pressure from 19 to 158 bar. The solubility CO₂ for the CO₂-BMA system decreases as the temperature increases at constant pressure. The experimental results for the CO₂-BMA system are modeled using Peng-Robinson and statistical associating fluid theory(SAFT) equation of state with temperature-independent parameters. The experimental data was compared with the calculated data by the Peng-Robinson and the SAFT equation of state for the CO₂-BMA system.

Key words: Phase Behavior, Poly(butyl methacrylate)-CO₂-Butyl Methacrylate System, Cosolvent Effect, CO₂-Butyl Methacrylate System

1. 서 론

국내외적으로 고분자 물질에 대한 수요는 점점 증가하고 있으며, 새로운 물질개발에 대한 연구도 다양하게 이루어지고 있다. 이러한 연구는 최근에 생활의 향상과 급속한 경제 성장으로 인하여 점점 고분자 및 공중합체 물질에 대한 관심이 많아 있기 때문이다. 그 중 고분자의 제조공정 및 합성에 관련된 연구는 더욱 활발히 진행되어 왔다. 특히 초임계 유체를 이용한 새로운 분리공정 및 합성에 관련된 연구는 많은

연구자들에 의해 진행되어 오고 있다[1-4]. 분리공정을 개발하기 위한 기초자료로 고분자물질을 이용한 상평형 자료가 필수적인데 이와 관련된 자료는 극히 일부에 불과하다. 최근에는 여러 연구자들[5-7]에 의해 이성분계에서 다성분계로 전환하여 실험이 다수 이루어지고 있다. 특히 고분자-용매간의 상호작용에 관련된 연구가 고온, 고압하에서 많이 이루어지고 있는 반면 공용매를 첨가한 연구는 많지 않다. 만약 공용매가 고분자 단위반복에서 밀접한 분자상호작용에 포텐셜을 가진다면, 액체 공용매는 초임계 유체(supercritical fluid)를 포함한 고분자물질의 용해도에 대해서 매우 중요하다[8]. 특히 공용매는 고분자와 용매간의 자유부피 차이로 인하여 초임계 용매에 비해 밀도가 매우 크다[9,10]. 따라

[†]E-mail: hsbyun@yosu.ac.kr

서 압력이 증가함에 따라 고분자와 용매간의 자유부피가 감소함으로써 공용매의 효과는 더욱 밀접한 영향을 미치는데 그 효과를 이해하기 위해서는 실험에 의해서만 이루어질 수 있다.

또한 고분자, 용매 및 공용매간의 상호작용은 공용매를 첨가함으로써 화학반응에 의해 자유부피의 감소에 따라 분자상호간의 포텐셜을 증가 시킴으로서 반응조건을 향상시키는 역할에 대해 몇몇 연구자들에 의해 연구된 바 있다. 예를 들면 McHugh 등은 CO₂내에서 poly(butyl acrylate)와 poly(2-ethyl hexyl acrylate)의 상거동에 관해 공용매를 butyl acrylate와 2-ethyl hexyl acrylate를 사용하여 그 효과를 나타낸 바 있다[4]. Lora 등[11]은 poly(methyl methacrylate)-CO₂-methyl methacrylate계에 대해 26 °C에서 170 °C 온도범위에서 2,500 bar까지 실험하였으며, 공용매인 methyl methacrylate의 농도를 10.4-48.4 wt%에 따른 변화를 나타내었다. 또한 Chen과 Radosz[12]는 ethylene과 1-butene 내에 poly(ethylene-co-1-butene)공중합체의 삼성분계에 대한 상거동 측정을 수행한 바 있다. 또한 초임계 유체를 고분자의 합성 및 상거동에 이용한 연구도 다수 있다. DeSimone 등[3]은 초임계 CO₂내에서 자유 라디칼 공중합에 의해 원하는 반응물을 얻는 것에 관해 고찰한 바 있다. Rindfleisch 등은 순성분 CO₂하에서 여러 가지 고분자물질들에 관해 용해도를 나타내었다[13].

본 연구의 목적은 초임계 CO₂내에서 poly(butyl methacrylate)[PBMA]의 용해도에 관한 상거동과 공용매 효과를 나타내기 위한 실험과 CO₂-BMA계에 대한 압력-조성관계의 상거동을 수행하는데 그 의의가 있다. 따라서 PBMA는 극성 고분자로서, PBMA와 CO₂ 혼합물에 극성 공용매를 첨가한 결과, 극성 분자 상호작용에 의해 상거동의 온도와 압력이 감소함을 알 수 있었다. 또한 CO₂-BMA계에 대한 실험결과를 Peng-Robinson과 SAFT 상태방정식에 모델링하였으며, 온도에 독립적인 혼합물 상호작용 파라미터는 두 개를 모두 조절하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에 사용된 poly(butyl methacrylate)(Mw=320,000; Mn=73,500)와 butyl methacrylate(99% purity)는 Aldrich Chemical Co사에서 공급받아 더 이상 정제 없이 그대로 실험에 사용하였으며, butyl methacrylate의 증합을 막기 위해 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol(Aldrich Chem. Co., 99+ % purity)을 억제제로 사용하였다. 초임계 유체인 이산화탄소는 Aingas 사(99.8% minimum purity)에서 공급받아 그대로 실험에 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 고압 상거동 실험장치로서 variable-volume cell로 구성되어 있다. 이는 상온, 상압에서 250 °C와 3,000 bar까지 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하였다. 이성분계에 대한 실험장치와 방법의 자세한 내용은 이미 발표된 보문을 참고하길 바란다[14, 15]. 여기서는 간단하게 기술하고자 한다. 평형조의 재질은 스테인레스 합금 Nitronic 50(Armco Specialty Steels Corp.)(7.0 cm O.D.; 1.59 cm I.D.; length: 23 cm)이며, 실험할 수 있는 가능한 부피는 약 28 cm³이다. 평형조내의 압력을 측정하기 위해서는 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력게이지를 사용하였다. 이때 CO₂-BMA의 이성분계 상거동 측정시 압력게이지(Heise gauge, dresser Industries, Model CM-35790, accurate to within: ± 0.7 bar)는 0-690 bar 범위의 것을 사용하였으며, PBMA-CO₂-BMA의 삼성분계 상거동 측정시 압력게이지(Heise gauge, dresser Industries, Model CM-108952, 0-3,450 bar, accurate to within: ± 3.5 bar)를 사용하였다. 항온조의 온도조절은 PID type의 온도조절기(Fuji Electric, Model PYZ 4)에 의해 제어되었으며, 항온조 온도의 오차 범위는 0.3 °C였다. 평형조내의 온도측정은 디지털 지시

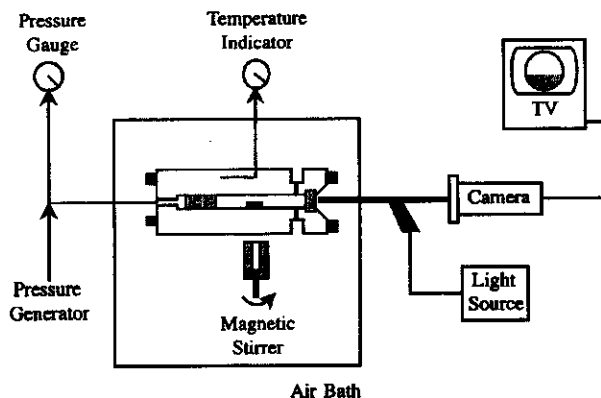


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

계(Omega, Model DP 462, accurate to within $\pm 0.05\%$)에 type-E 열전쌍(thermocouple)(Omega)를 연결하여 측정하였다. 평형조 내부의 혼합물에서 일어나는 현상을 관찰하기 위해 borescope(Olympus Corp., Model R100-024-000-55) 이용하였으며, 이와 연결된 CCD카메라(Cohu, Inc., Model 4910)를 사용하여 모니터(Parasonic Co., Model PV-M 1348)로 통하여 확인할 수 있었다.

이성분계 실험방법에 관해서는 이미 보고한 내용[16]을 참고하길 바란다. 여기서는 삼성분계의 실험방법에 관해서 다루겠다. 먼저 평형조내에 PBMA를 약 0.5 g(5.0 ± 0.5 wt%)을 평량하여 조(cell)에 넣은 후 장치를 일부 설치한다. 이때 고분자 물질의 무게는 0.002 g 범위내의 오차를 포함하고 있다. 평형조내의 불순물을 제거하기 위해 질소로서 여러 번 정화한다. 다음 용매인 이산화탄소로서 2-3회 정화한 후 BMA를 주사기로 저울에 평량한 후 평형조내에 주입한 후 장치 일부 다시 설치한다. 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 만든 조그만한 고압용기(High Pressure Equipment Co., working volume: ~ 30 cc)를 사용하였으며, 고압용기에 먼저 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 평형조내로 주입한다. 이때 주입된 양을 알기 위해 이산화탄소의 주입 전과 후의 양을 저울에 측정하므로써 그 양을 알 수 있다. 이산화탄소에 대한 무게는 ± 0.004 g의 오차범위를 포함하고 있다. 만약 이산화탄소를 주입이 완료되면 장치를 완전히 설치하고, 하나의 상(one phase)에 도달시키기 위해 압력을 임계압력이상으로 두고 온도를 실험하고자 하는 온도까지 증가시킨다. 이때 평형조내부의 자석막대를 움직이면서 완전히 용해되도록 조절한다. 만약 하나의 상에 이르면 상평형에 도달시키기 위해 일정온도와 압력에서 약 30-40분 기다린다. 상평형에 도달하면 일정온도에서 압력을 서서히 내리면 단일상에서 흐린(hazy)상태에 이르면 약간의 압력을 내리면 구름점(cloud-point)을 얻을 수 있다. 자료를 얻은 후 다시 압력을 증가시키면 하나의 상으로 돌아오는데, 이때 평형조내의 혼합물에 대한 성질과 물성변화는 없으므로 반복하여 원하는 온도에서 실험을 계속 할 수 있다. 하나의 자료를 얻기 위해 최소한 2회이상의 반복실험을 통하여 그 평균값을 자료로 채택하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. PBMA-CO₂-BMA계의 상거동

고압에서 PBMA-CO₂의 혼합물에 BMA의 공용매를 첨가하여 상거동에 대한 압력-온도관계를 나타내기 위해 실험을 수행하였다. PBMA-CO₂-BMA계의 상거동에 관한 자료는 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. PBMA-CO₂-BMA계의 구름점은 최소한 2회 이상 실험을 수행하여 ± 2.8 bar 및 ± 0.4 °C 범위내에서의 재현성을 보였다.

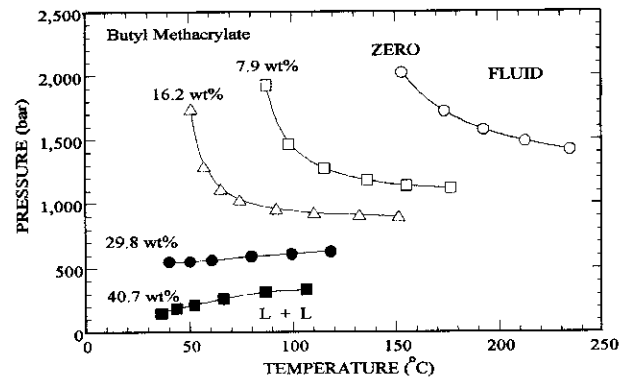
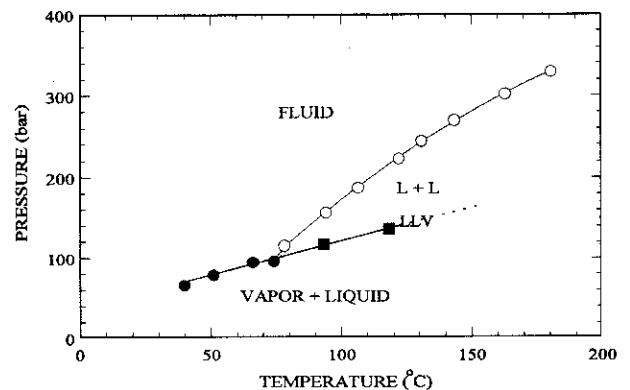
Table 1. Experimental cloud-point data for the PBMA-CO₂-BMA system measure in this study

T(°C)	P(bar)
5.2 wt% PBMA+0.0 wt% BMA	
153.2	2021.9
173.7	1716.8
192.7	1572.3
212.7	1484.1
234.3	1419.3
5.1 wt% PBMA+7.9 wt% BMA	
87.4	1923.9
98.1	1463.4
115.5	1270.3
136.2	1179.3
155.3	1138.0
176.6	1118.7
5.3 wt% PBMA+16.2 wt% BMA	
50.9	1739.2
57.0	1291.0
65.2	1115.9
74.2	1029.0
92.0	955.9
110.3	923.9
132.2	908.4
151.3	895.3
5.2 wt% PBMA+29.8 wt% BMA	
40.0	550.5
50.1	553.3
60.6	565.4
79.9	591.2
99.3	609.5
118.2	629.1
5.1 wt% PBMA+40.7 wt% BMA	
36.0	150.0
43.6	187.2
52.1	215.5
66.0	263.0
86.5	313.0
106.4	331.3

PBMA-CO₂계의 상거동은 온도 153-234 °C와 압력 약 2,000 bar의 높은 압력에서 용해되었으나, poly(methyl methacrylate)[PMMA]-CO₂의 혼합물은 온도 255 °C와 압력 2,550 bar내에서 용해되지 않았다[11]. 이때 PMMA의 M_w 는 93,300이고, T_g 는 105 °C였다. 또한 M_w 가 340,000이고, $T_g=63$ °C인 Poly(ethyl methacrylate)[PEMA]는 온도 285 °C와 2,550 bar내에서 CO₂에 용해되지 않았다[13]. 그러나 PBMA-CO₂계는 음의 기울기를 가지는 UCST모양의 상거동 곡선을 보였다.

PBMA-CO₂-BMA계에서 BMA를 7.9와 16.2 wt% 첨가하였을 때 PBMA-CO₂계의 상거동 곡선보다 낮게 나타남을 알 수 있었으며, 이 구름점 곡선은 음의 기울기와 UCST 모양을 보였다. PBMA-CO₂-BMA(7.9 wt%)계는 온도 87-177 °C 범위내에서 1,119-1,923 bar 압력에서 용해되었다. 또한 PBMA-CO₂-BMA(16.2 wt%)계는 51-151 °C 온도와 압력 895-1,739에서 구름점을 얻었다. PBMA-CO₂-BMA계에 BMA를 29.8 wt%를 첨가하였을 때는 온도 40-118 °C범위에서 약 590 bar근처에서 구름점이 나타났다.

PBMA-CO₂계에 BMA를 40.7 wt%를 첨가하였을 때, PBMA-CO₂-BMA 혼합물의 상거동은 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지면서 LCST 거동을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 상거동에 관한 BMA의 영향은 이미 보고된 poly(butyl acrylate)-CO₂-butyl acrylate계와 poly(2-ethyl hexyl acrylate)-CO₂-

Fig. 2. Experimental cloud-point curves for the PBMA-CO₂-BMA system with different BMA concentration. The concentration of PBMA is 5.0±0.5 wt% for these data.Fig. 3. Impact of 55.0 wt% free BMA monomer (on a polymer-free basis) on the phase behavior of the PBMA-CO₂-BMA system. ○, fluid → liquid + liquid transitions; ●, fluid → liquid + vapor transitions; ■, liquid + liquid → liquid₁ + liquid₂ + vapor (LLV) transitions; ---, suggested extraction of the LLV line.

2-ethyl hexyl acrylate계에서 관찰한 현상과 유사함을 알 수 있다[4]. PBMA-CO₂-BMA계와 poly(butyl acrylate)-CO₂-butyl acrylate계를 서로 비교하였으나 현저한 차이로 PBMA-CO₂-BMA계가 상거동이 높게 나타남을 알 수 있는데 이런 차이는 중량분자량에 의해 나타난 현상이라 생각된다.

Fig. 3과 Table 2는 PBMA-CO₂-55.0 wt% BMA계의 상거동을 나타내었다. PBMA-CO₂-55.0 wt% BMA계는 양의 기울기를 가지면서 LCST곡선을 나타내었다. 또한 온도 약 74 °C와 -95 bar 이하에서 기체-액체 곡선이 나타났으며, 온도 93과 118.2 °C에서 압력 117과 136 bar의 액체-액체-기체 곡선이 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 PBMA-CO₂-55.0 wt% BMA계에 비해 압력은 낮지만 poly(butyl acrylate)-CO₂-butyl acrylate계에서도 동일한 모양의 곡선을 보였다.

3-2. CO₂-BMA계의 상거동

고압하에서 CO₂-BMA의 이성분계에 상거동 자료를 얻기 위해 실험을 수행하였다. CO₂-BMA계의 기포점, 노점 및 혼합물 임계점은 최소한 2회 이상 수행하여 ±0.7 bar 및 ±0.4 °C 범위내에서의 재현성을 보였다. 또한 CO₂-BMA계의 물분율에 대한 측정된 오차는 1.0%미만으로 추산된다.

CO₂-BMA계의 상거동은 온도 35.0 °C, 75.0 °C 및 110.0 °C에서 압력 19-158 bar범위까지 실험하였으며, 이와 관련된 자료는 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 CO₂-BMA계의 압력-조성(P-x)관계에서 곡선 위 부분은 하나의 상(1-phase) 영역이고 곡선 아래 부분은 기체와 액체

Table 2. Experimental cloud-point, bubble-point, and liquid-liquid-vapor data for the PBMA-CO₂-BMA system measured in this study. BP is a bubble point, CP is a cloud point, and LLV is a liquid-liquid-vapor point

T(°C)	Pressure(bar)	Transition
4.9 wt% PBMA+55.0 WT% EMA		
39.8	65.2	BP
50.8	78.3	BP
65.9	94.5	BP
73.9	95.5	BP
78.1	115.5	CP
94.0	156.2	CP
106.4	187.2	CP
122.0	222.7	CP
130.7	243.7	CP
143.3	269.6	CP
162.9	301.8	CP
180.3	329.2	CP
93.0	116.9	LLV
118.2	135.8	LLV

(vapor+liquid)가 공존하는 두 상의 영역이다. CO₂-BMA계는 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점도 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 BMA의 용해도도 증가하는 것으로 나타났다. 또한 이산화탄소의 임계물성치(73.8 bar, 31.1 °C) 근처인 35.0 °C에서도 안정적으로 실험자료를 얻을 수 있었다. 각 온도에서 혼합물 임계점은 68.6 bar(35.0 °C), 123.1 bar(75.0 °C) 그리고 158.4 bar(110.0 °C)이었다. Fig. 5는 CO₂와 BMA계에 대한 혼합물 임계점의 궤적을 나타내었다. 실선으로 그은 선은 CO₂[17, 18]와 BMA[19]의 증기압이며, 점선으로 구성된 궤적은 Peng-Robinson[17]과 SAFT상태방정식에 의해 계산된 임계곡선을 나타내었다. 또한 열린 원(open circles) 모양은 본 실험에서 얻은 혼합물 임계점들이며, Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 CO₂와 BMA의 이성분계는 전형적인 type-II[20, 21]으로 분류되는 형태이다. 따라서 CO₂-BMA계는 3가지 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다[20].

본 연구에서 얻은 실험자료를 Peng-Robinson 상태방정식에 적용하여 모델링하였다. Peng-Robinson 상태방정식의 자세한 내용은 문헌[23]을 참고하길 바라며, 본 연구에서는 혼합법칙에 관련된 내용만 간단히 소개하자면 다음과 같다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

$$b_{ij} = [0.5(b_{ii} + b_{jj})](1 - \eta_{ij}) \quad (4)$$

여기서 k_{ij} 와 η_{ij} 는 혼합물 상호작용 파라미터이며, 실험자료와 계산치에 의한 압력-조성 관계에 의해 결정되었다. a_{ii} 와 b_{ii} 는 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 정의된 순성분의 파라미터이다. 이들 혼합법칙에 이용되는 퓨캐시타계수에 대한 식은 이미 보고된 문헌을 이용하였다[20]. Table 4는 CO₂와 BMA계에 대한 순성분의 임계온도, 임계압력, 그리고 이심인자(acentric factor)이다[17-19]. 이러한 임계 물성치 자료는 Peng-Robinson 상태방정식에 이용하였다.

Peng-Robinson 상태방정식에서 혼합법칙인 식 (2)와 (4)에 의하여 CO₂와 BMA계에 대한 혼합물 파라미터의 값(k_{ij} 와 η_{ij})을 결정하기 위하여 Table 3의 순성분 파라미터를 이용하여 75.0 °C에서 계산한 계산치와 실험

Table 3. Experimental data for the CO₂-BMA system measure in this study

Butyl methacrylate mole fraction	Pressure(bar)	Transition
T=35.0 °C		
0.742	19.0	BP
0.678	23.4	BP
0.627	26.5	BP
0.587	30.4	BP
0.520	33.4	BP
0.450	38.3	BP
0.381	43.1	BP
0.331	46.5	BP
0.279	50.7	BP
0.244	53.1	BP
0.215	55.5	BP
0.188	57.6	BP
0.163	59.3	BP
0.095	62.7	BP
0.077	64.1	BP
0.055	65.2	BP
0.045	64.8	BP
0.039	65.8	BP
0.034	66.2	BP
0.029	66.7	BP
0.026	67.4	BP
0.012	68.9	BP
0.009	69.6	BP
0.007	68.6	BP
0.005	68.6	CP
0.001	67.9	DP
T=75.0 °C		
0.775	26.5	BP
0.599	43.4	BP
0.428	61.4	BP
0.294	82.4	BP
0.212	97.7	BP
0.159	107.9	BP
0.124	114.1	BP
0.112	115.8	BP
0.092	112.2	BP
0.064	122.9	BP
0.046	123.1	CP
0.038	121.0	DP
0.022	115.1	DP
0.008	102.0	DP
T=110.0 °C		
0.861	19.7	BP
0.787	31.0	BP
0.663	40.3	BP
0.428	83.5	BP
0.326	103.9	BP
0.259	117.9	BP
0.166	142.7	BP
0.108	157.5	BP
0.092	158.4	CP
0.069	156.3	DP

치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 선택하여 그 값을 최적 파라미터로 선정하였다. 이 계에서는 온도에 무관한 두 파라미터를 모두 조절하여 결정하였다. 따라서 CO₂-BMA계의 75.0 °C에서 혼합물 파라

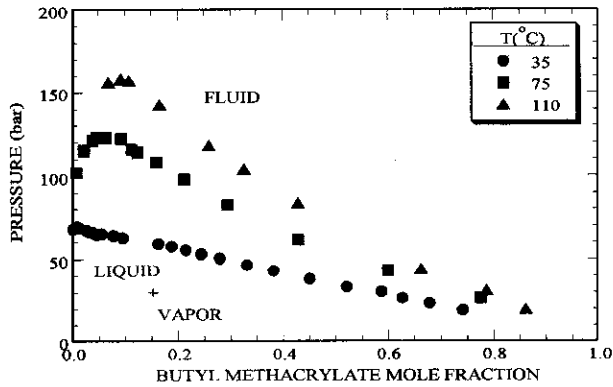


Fig. 4. Experimental results for the CO₂-BMA system obtained in this work at 35.0, 75.0 and 110.0 °C.

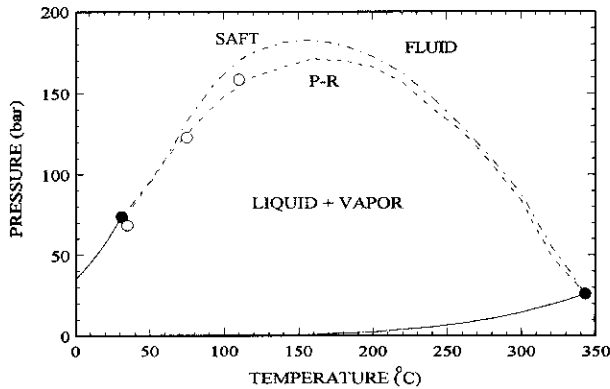


Fig. 5. Pressure-temperature diagram for the CO₂-BMA system. The solid line and the solid circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for CO₂[17, 18] and BMA[19]. The open circles are mixture-critical points determined from isotherms measured in this study. The dashed lines represent calculations obtained using Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.000 and η_{ij} equal to -0.015, and SAFT equation of state, with λ_{ij} equal to -0.250 and δ_{ij} equal to 0.130.

Table 4. Pure component parameters CO₂ and BMA used with the Peng-Robinson equation of state[17-19]

Component	T _c (°C)	P _c (bar)	Acentric factor
CO ₂	31.0	73.8	0.225
Butyl methacrylate	342.8	26.1	0.4655

미터의 최적값은 $k_{ij}=0.000$ 와 $\eta_{ij}=-0.015$ 로 결정되었다. CO₂-BMA계의 최적 파라미터 값인 $k_{ij}=0.000$ 와 $\eta_{ij}=-0.015$ 를 이용하여 압력-조성(P-x) 관계의 곡선을 75.0 °C의 2가지 온도 35.0 °C와 110.0 °C에서도 적용하여 실험치와 계산치를 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 또한 CO₂-BMA계의 혼합물 파라미터 값을 이용하여 임계곡선의 궤적을 Fig. 5에 점선으로 나타내었다. 계산된 혼합물 임계곡선은 전형적인 type-I과 같으며, 혼합물 임계점의 실험치와 계산값은 좋은 일치율을 보였다.

또한 실험자료를 statistical associating fluid theory(SAFT) 상태방정식도 적용하여 모델링하였다. SAFT 상태방정식의 자세한 내용은 문헌[24, 25]을 참고하길 바라며, 여기서는 혼합법칙만 기술하였다.

임의의 세그먼트의 부피에 대한 혼합 규칙은

$$v^o = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j v_{ij}^o \quad \text{단, } v_{ij}^o = \frac{1}{8} \left[v_i^{\frac{1}{3}} + v_j^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (5)$$

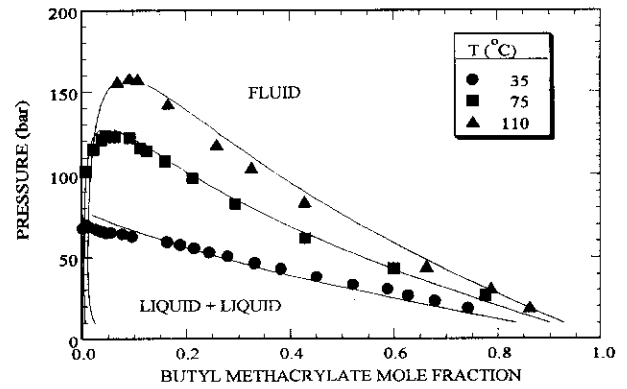


Fig. 6. Comparison of experimental data (symbols) for the CO₂-BMA system with calculations (solid lines) obtained with the Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.000 and η_{ij} equal to -0.015.

Table 5. Pure component parameters CO₂ and BMA used with the SAFT equation of state[24, 26]

Component	u ^o /k(K)	v ^{oo} (mL/mol)	m
CO ₂	216.1	13.578	1.417
Butyl methacrylate	202.0	9.845	7.544

x_i 는 성분 i의 몰분율이다. 세그먼트간의 인력 에너지에 대한 혼합 규칙은 식 (6)이다.

$$\frac{u}{kT} = \frac{1}{v^o} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{u_{ij}}{kT} \right] v_{ij}^o \quad \text{단, } u_{ij} = (u_{ii} u_{jj})^{1/2} (1 - \lambda_{ij}) \quad (6)$$

여기서, λ_{ij} 는 두 물질을 섞은 혼합물의 파라미터이다. 결국, 혼합물에 대한 평균 세그먼트 크기의 혼합 규칙은 식 (7)로 나타낸다.

$$m = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} \quad \text{단, } m_{ij} = \frac{1}{2} (m_i + m_j) (1 - \delta_{ij}) \quad (7)$$

식 (6)과 (7)은 CO₂-BMA계의 혼합물의 파라미터 λ_{ij} 와 δ_{ij} 를 포함하고 있는데 이들을 적당히 조절하여 실험자료에 일치시켜, SAFT 상태방정식 식 (6)과 (7)에 의하면 혼합법칙내에 혼합물 파라미터 λ_{ij} 와 δ_{ij} 를 결정하여야 한다. 파라미터를 결정하는 과정은 Peng-Robinson 상태방정식과 같은 방법이다. Table 5는 CO₂와 BMA에 대한 순성분 파라미터(v^o , m , u^o/k)[24]이다. BMA의 순성분 파라미터 결정은 Lora 등[26]에 의해 계산한 방법과 동일하게 얻었다. 이때 BMA의 증기압과 밀도자료는 문헌[19]에 있는 식을 이용하였다. SAFT 상태식에 순성분 파라미터를 대입하여 얻은 계산치와 실험치에 의해 얻은 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울릴 때의 곡선을 선택하여 혼합물파라미터 최적값으로 결정하였으며, 그 값은 $\lambda_{ij}=-0.250$ 와 $\delta_{ij}=0.130$ 이었다. 두 파라미터 값은 온도 75.0 °C에서 실험자료와 계산값을 비교하여 좋은 일치율을 보이는 값을 선택하였다. 최적 파라미터를 이용하여 35.0 °C 및 110.0 °C 온도에서도 적용함으로써 계산된 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 계산치와 실험치의 차가 크음을 알 수 있으며, 혼합물 상호작용 파라미터도 상당히 큰 값으로 결정되어 SAFT 상태방정식에 의해 계산된 CO₂-BMA계의 계산결과는 좋은 일치율을 얻지 못하였다. 또한 두 파라미터 값을 이용하여 혼합물 임계곡선을 Fig. 5에 나타내었으나 실험치와 계산치의 혼합물 임계압력의 차이가 크음을 알 수 있으며 전형적인 type-1의 형태[20]이다.

4. 결 론

고압하에서 PBMA-CO₂-BMA 혼합물에 대해 온도 234 °C와 압력

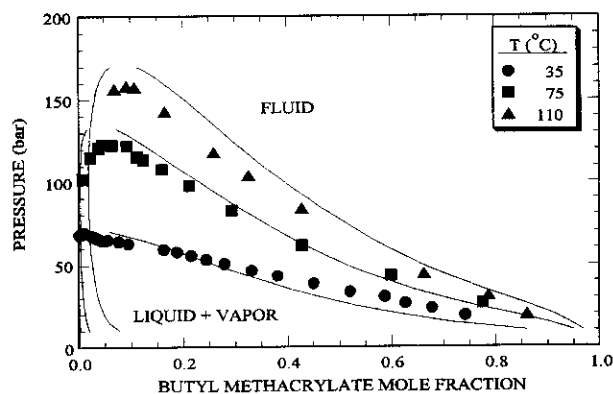


Fig. 7. Comparison of experimental data(symbols) for the CO₂-BMA system with calculations(solid lines) obtained with the SAFT equation of state with λ_{ij} equal to -0.250 and δ_{ij} equal to 0.130.

2,000 bar까지 실험하였으며, 공용매의 농도는 7.9-40.7 wt%이었다. 공용매의 농도가 증가함에 따라 음의 기울기(UCST)에서 양의 기울기(LCST)로 변화하였다. PBMA-CO₂-55.0 wt% BMA 용액에 상거동 곡선에서 삼상(LLV)과 기체-액체현상이 나타남을 보였다. 또한 PBMA-CO₂계는 온도 234.3 °C와 1,419 bar 압력에서 용해되었다.

등온에서 CO₂-BMA계에 대한 압력 조성관계를 35.0, 75.0 및 110.0 °C와 압력은 19-158 bar 범위에서 실험하였다. 그 결과 전형적인 type-I으로 분류되는 형태이고, 3가지 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다. CO₂-BMA계에 대해 동일한 압력에서 CO₂의 용해도는 온도가 증가함에 따라 감소함을 보였다. CO₂-BMA계의 실험결과는 Peng-Robinson과 statistical associating fluid theory(SAFT) 상태방정식에 모델링하였으며, 온도에 독립적인 혼합물 파라미터를 결정하였다. 두 상태식에 의해 계산한 계산치와 실험치를 비교하여 나타내었고, 그 결과 Peng-Robinson 방정식은 혼합물 임계압력은 좋은 일치를 보였으며, SAFT 상태식은 실험치와의 차이를 보였다.

사용기호

a_{ii}	: pure component parameter of defined by Peng-Robinson equation of state
a_{ij}	: parameter in Peng-Robinson equation of state
a_{mix}	: mixture parameter in Peng-Robinson equation of state
b_{ii}	: pure component parameter of defined by Peng-Robinson equation of state
b_{ij}	: binary parameter in Peng-Robinson equation of state
b_{mix}	: mixture parameter in Peng-Robinson equation of state
k_{ij}	: binary interaction parameter in Peng-Robinson equation of state
m	: effective number of segments within the molecule(segment number)
m_i	: pure component parameter
T	: temperature [K]
u/k	: temperature-dependent dispersion energy of interaction between segments [K]
v^o	: temperature-dependent segment volume [mL/mole]

x_i	: mole fraction of component i
η_{ij}	: binary size parameter in Peng-Robinson equation of state
λ_{ij}	: binary mixture parameter
δ_{ij}	: binary mixture parameter of segment size in SAFT equation of state

참고문헌

- DeSimone, J. M., Guan, Z. and Elsbernd, C. S.: *Science*, **257**, 945 (1992).
- Buback, M. and Droge, Th.: *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 256(1999).
- Canelas, D. and DeSimone, J. M.: *Advances in Polymer Science*, **133**, 103(1997).
- McHugh, M. A., Rindfleisch, F., Kuntz, P. T., Schmaltz, C. and Buback, M.: *Polymer*, **39**, 6049(1998).
- McHugh, M. A. and Guckes, T. L.: *Macromolecules*, **18**, 674(1985).
- Pan, C. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2842(1999).
- Kinzi, M., Luft, G., Adidharma, H. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, pending(1999).
- Cowie, J. M. G. and McEwen, I. J.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **70**, 171(1974).
- Wolf, B. A. and Blaum, G.: *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **13**, 1115(1975).
- Wolf, B. A. and Blaum, G.: *Makomol. Chem.*, **177**, 1073(1976).
- Lora, M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, **157**, 285(1999).
- Chen, A. Q. and Radosz, M.: *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 854(1999).
- Rindfleisch, F., DiNoia, T. P. and McHugh, M. A.: *J. Phys. Chem. B*, **100**, 15581(1996).
- Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, F. O. and Buback, M.: *Macromolecules*, **29**, 1625(1996).
- Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, **115**, 179(1996).
- Byun, H. S. and Jeon, N. S.: *Fluid Phase Equilibria*, accepted(1999).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th edn., McGraw-Hill, New-York, NY(1987).
- Vargaftik, N. B.: "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases," Springer-Verlag, Berlin(1983).
- Daubert, T. E. and Danner, R. P.: Data Compilation of Properties of Pure Compounds, Part 1, 2, 3, and 4, DIPPR Project, AIChE, New York, NY(1985-1992).
- McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2nd edn., Stoneham, Butterworth, MA(1994).
- Scott, R. L. and van Konynenburg, P. B.: *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 87(1970).
- Kirby, C. and McHugh, M. A.: *Chemical Review*, **99**, 565(1999).
- Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Res. Fundam.*, **15**, 59(1976).
- Huang, S. H. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284(1990).
- Huang, S. H. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994(1991).
- Lora, M., Rindfleisch, F. and McHugh, M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1979(1999).