

Poly(laurylacrylate) 중합체의 오일흡수와 열역학적 해석

신영선 · 신연순 · 우제완* · 박상순** · 최중소†

광운대학교 화학공학과

*상명대학교 공업화학과

**캠엔텍(주) 기술연구소

(2001년 8월 21일 접수, 2001년 11월 14일 채택)

Oil-absorption and Thermodynamic Analysis of Poly(laurylacrylate) Polymer

Young Sun Shin, Yeon Soon Shin, Je Wan Woo*, Sang Soon Park** and Joong So Choi†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-020, Korea

**Institute of Technology, ChemEnTech Inc., Kwangwoon Business Incubating Center, 447-1, Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea

(Received 21 August 2001; accepted 14 November 2001)

요 약

단량체 laurylacrylate(LA), 가교성단량체 ethyleneglycoldimethacrylate(EGDMA) 및 개시제 benzoylperoxide(BPO) 등을 이용하여 현탁중합을 통해 poly(laurylacrylate)(PLA) 중합체를 합성하였다. 얻어진 PLA 중합체는 25-65 °C의 온도범위에서 7종의 기름에 대하여 흡유능력을 측정하여 대부분 60분 이내에 포화흡유능력을 보였으며, LA 99.867 wt%와 EGDMA 0.133 wt%로 이루어졌을 때 가장 높은 흡유능력을 보였다. 또한 흡유능력은 온도증가에 따라 증가하였으며, 기름종류에도 더욱 의존하여 chloroform>>toluene>o-xylene>THF>decane>octane>hexane순으로 감소하였다. 팽윤평형에 관한 열역학적 해석을 위하여 Wilson 모델을 도입하여 팽윤모델을 구성하였다. 팽윤모델은 혼합($\Delta\mu_{mix}$)과 탄성변형($\Delta\mu_{el}$)에 관한 두 종류의 화학퍼텐셜로 구성되었다. 추산된 팽윤모델의 상호작용에너지(λ_{12} - λ_{11})는 온도증가에 따라 감소하였고, 열역학적으로 기름(1)과 중합체(2) 성분간 Wilson parameter(Λ_{12})는 증가하는 것으로 나타났다.

Abstract – The poly(laurylacrylate), PLA, polymers were prepared by an emulsion polymerization method. The laurylacrylate, LA, were used as the starting materials and ethyleneglycol dimethacrylate, EGDMA, as the crosslinker and benzoylperoxide as the initiator. The prepared PLA polymer was used to measure the oil-absorption capacity under various conditions and absorbed fastly each oil for seven types of oils within 60 min at temperature range 25 °C to 65 °C. The maximum oil-absorption capacity of PLA formed shown at the condition of LA 99.867 wt% and EGDMA 0.133 wt%. The oil-absorption capacities increased with the increase of oil temperature and largely depended on the oil types. The decreasing order of oil-absorption capacity with the increase of temperature was the order of chloroform>>toluene>o-xylene>THF>decane>octane>hexane. We introduced Wilson model to construct the thermodynamic model on swelling equilibria. The model consists of two kinds of chemical potentials which they are mixing chemical potential($\Delta\mu_{mix}$) and elastic deformation chemical potential($\Delta\mu_{el}$). The λ_{12} - λ_{11} , which is the interaction energy between the molecules designated in the subscripts, decreased with the increase of oil-absorption temperature. It can be seen that the decrease of interaction energy brings about the increase of Wilson parameter(Λ_{12}) between oil(1) and polymer(2) component.

Key words: Poly(Laurylacrylate), Oil-absorption Capacity, Chemical Potential, Swelling Equilibria, Interaction Energy

1. 서 론

오늘날 환경문제를 야기하는 해양에서의 기름유출이나 폐수중의 유분회수 및 공장에서의 누설유 등이 사전오염예방차원에서 매우 중요한 관심사로 부각되고 있다[1]. 또한 가정에서 소량의 폐유 등의 누설유에

대하여 간편하고 안전하게 처리하는 방법이 요구되고 있다. 이러한 처리방법에는 흡착형, 겔화형 및 자기팽윤형 등이 있다[2]. 이 중에서 최근 기름을 흡입하여 팽윤되는 기능을 가지는 자기팽윤형 흡유성수지에 관심이 집중되고 있다[3]. 이러한 자기팽윤형 흡유성수지들로는 t-butylstyrene, divinylbenzene의 공중합체, t-butylmethacrylate와 neopentylmethacrylate의 가교중합체, t-methyl methacrylate의 가교중합체 및 polynorbornene rubber 등이 알려져 있다.

그러나 자기팽윤형 흡유성수지중 t-butyl alkylacrylate와 neopentyl

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jschoi@daisy.kwangwoon.ac.kr

methacrylate의 가교중합체는 방향족 탄화수소계에서는 우수한 흡유능을 나타내지만 지방족탄화수소계의 기름에 대해서는 만족할 만한 흡유성능을 나타내지 못하였다. 또한 t-butylstyrene과 divinylbenzene의 공중합체, methyl methacrylate의 가교중합체 및 polynorbornene rubber는 저비점의 방향족 또는 지방족 탄화수소유에 대해서는 우수한 흡유성능을 나타내지만 지방산에스테르계의 기름, 지방산 고급알코올 등의 극성유 및 고점성유에 대한 흡유성능은 약하다.

이와 같이 이들 자기팽윤형 흡유성수지는 특정의 기름에 대하여만 우수한 흡유성능을 발휘하고 그의 적용범위가 극히 제한되었다. 이러한 자기팽윤형 흡유성수지의 단점을 보강하기 위하여 광범위한 종류의 기름에 대하여 다량의 기름을 흡유하고, 흡유한 기름에 대한 보유성능이 우수하며, 흡유속도를 현저하게 향상시키는 장점을 가지고 있는 장쇄알킬아크릴레이트(long chain alkylacrylate) 가교중합체로 이루어진 흡유성수지의 개발이 현재까지 주류를 이루어 왔다.

본 연구에서는 장쇄알킬아크릴레이트를 이용하여 흡유성수지를 제조한 다음 7종의 기름과 온도변화에 따른 흡유능력을 살펴보고, 팽윤모델을 조합하여 팽윤평형 상태의 실험데이터를 모델에 상호연관시켜 상호작용에너지를 추산하고자 한다. 추산된 상호작용에너지는 흡유성수지의 흡유거동을 설명하는데 사용하고자 한다.

1-1. 적용된 팽윤평형모델

Flory[7]는 용액고분자상에서 용매의 화학포텐셜과 팽윤고분자상(가교결합 고분자가 용매를 흡수하여 평형이 이루어진 상태)에서 용매의 화학포텐셜의 합으로 나타낼 수 있는 팽윤평형모델을 제안한 바 있다. 이는 Gibbs 자유에너지변화(ΔG)로 나타낼 수 있는데, 용매의 고분자간의 용해에 따른 혼합자유에너지(ΔG_{mix})와 가교결합되어 망상구조를 형성하고 있는 고분자의 망상구조의 팽창에 의하여 생겨나는 탄성변형자유에너지(ΔG_{el})항으로 구별된다.

따라서 일정온도와 압력에서 가교결합고분자가 팽윤할 때 용매의 화학포텐셜과 Gibbs 자유에너지 변화와의 관계식은 열역학적으로 Flory와 Rehner[8, 9]의 가정에 의하여 식 (1)과 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_{i,mix} + \Delta\mu_{i,el} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta\mu_{i,mix} + \Delta\mu_{i,el} = \frac{\partial(\Delta G_{mix})}{\partial n_i} + \frac{\partial(\Delta G_{el})}{\partial n_i} \quad (2)$$

만일 흡유성수지가 기름에 함침되어 평형상태에 도달한다면 식 (2)는 식 (3)으로 표현할 수 있다.

$$\Delta\mu_{i,mix} + \Delta\mu_{i,el} = \frac{\partial}{\partial n_i}(\Delta G_{mix} + \Delta G_{el}) \quad (3)$$

본 연구에서는 혼합자유에너지(ΔG_{mix})를 설명하기 위하여 Wilson[10] 모델을 사용하였다. Wilson 모델은 2성분계인 oil(1)/polymer(2)에 대하여 기름과 평형에 있는 흡유성수지에 대하여 chemical potential 변화를 다음 식 (4)-(6)으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\mu_{i,mix} = RT \left[\ln x_i - \ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ji}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji}x_i + x_j} \right) \right] \quad (4)$$

$$\text{여기서, } \Lambda_{ij} \equiv \frac{V_i}{V_j} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right) \quad (5)$$

$$x_i = \frac{\frac{\phi_i p_i}{M_i}}{\sum_j \frac{\phi_j p_j}{M_j}} \quad (6)$$

한편 탄성변형에 의한 화학포텐셜변화항($\Delta\mu_{i,el}$)은 Flory[7], James와 Guth[11], Wall과 White[12] 등이 각각 제안한 3종류의 모델을 사용할

수 있다.

Flory[7]는 고무탄성에 대한 통계 열역학적 유도에 의하여 표현된 탄성변형에 의한 화학포텐셜 변화식은 고분자 사슬길이의 Gaussian 분포에 기초하여 2성분계인 oil(1)/polymer(2)에 적용하여 식 (7)과 같이 나타냈다.

$$\Delta\mu_{i,el} = RT \left[\frac{V_i}{v_2 M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right) \right] \quad (7)$$

또한 Gaussian 분포를 기초로 하여 James와 Guth[11]는 가교결합 고분자의 탄성변형에 대하여 내부에너지는 부피에 의존하지 않고, 엔트로피는 열용량에 따른 회합과 분자의 배치수에 따른 회합의 두 부분으로 나누는 가정하에서 화학포텐셜 변화식을 제안하여 "Phantom network 이론"이라 하였고, 본 연구의 2성분계에 적용하여 식 (8)과 같이 표현하였다.

$$\Delta\mu_{i,el} = RT \left[\frac{V_i}{2v_2 M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \phi_2^{1/3} \right] \quad (8)$$

위와 같은 식 (7)-(8)은 가교결합 고분자 사슬길이의 Gauss 확률분포에 기초한 것이었으며, non-Gaussian 분포에 근거하여 Wall과 White[12]의 제안식을 본 연구의 oil(1)/polymer(2) 2성분계에 적용시켜 식 (9)로 나타냈다.

$$\Delta\mu_{i,el} = RT \left[\frac{V_i}{v_2 M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(\frac{5}{3} \phi_2^{1/3} - \frac{7}{6} \phi_2 \right) \right] \quad (9)$$

얻어진 식 (7)-(9)는 모두 보정항 $\left(1 - \frac{2M_c}{M} \right)$ 을 포함하고 있는데, 이는 고분자의 주쇄에 연결되어 있는 사슬을 나타내거나 완전한 구조망과 실제 가교결합된 고분자의 구조망과의 편차를 나타내는 것이다. 본 연구에 사용된 흡유성수지들이 완전가교결합되었다고 가정하면 $\frac{2M_c}{M} \ll 1$ 이라 놓을 수 있다.

2. 실험

2-1. 시약

반응에 사용한 시약으로 단량체는 laurylacrylate(LA, Aldrich), 가교제는 ethyleneglycol dimethacrylate(EGDMA, 동경화학), 반응개시제는 benzoyl-peroxide(BPO, Fluka), 분산제는 gelatine(Shinyo)이다. 이들이 상온에서 자체 고분자화되는 것을 방지하기 위해 안정제를 정제한 후 감압증류하여 10°C 이하에서 보관하여 사용하였다. 또한 흡유능력을 측정하기 위하여 Aldrich사제 1급시약인 chloroform, toluene, n-hexane, decane, octane, o-xylene을 사용하였다.

2-2. 실험방법 및 분석

Fig. 1은 500 mL의 둥근반응조, 냉각기, 교반기, 질소공급원, 온도조절기가 부착된 항온조로 이루어진 현탁중합장치의 도식도를 나타낸 것이다. 우선 반응조에 분산제인 gelatin 3 g과 증류수 300 mL를 넣고 교반하면서 질소기류하 내부온도를 40°C로 유지하였다. 다음 각 조성비율로 LA, EGDMA 및 BPO를 넣고 400 rpm으로 강하게 교반시킨 후 80°C에서 2시간동안 1차반응시키고 연이어 90°C에서 2시간 유지시켜 poly(laurylacrylate)(PLA) 중합체를 합성하였다. 얻어진 PLA 중합체의 수율은 반응전 시료의 각성분별 투입량과 반응후 건조시킨 시료의 비율로 계산하였으며 Table 1에 나타냈다.

또한 제조된 PLA 수지의 흡유능력을 측정하기 위하여 시료 0.2 g씩 평량한 후 각각의 실험온도에서 200 ml의 oil에 넣어 일정시간 간격으로 팽윤된 재료를 40 mesh sieve에 놓고 oil과 팽윤된 재료를 분리시켜

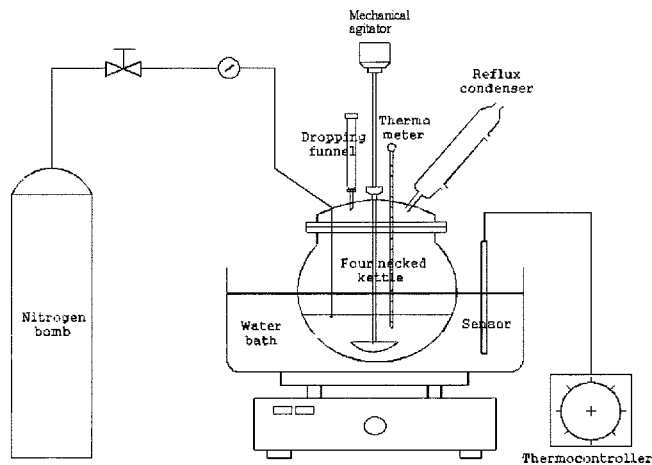


Fig. 1. Schematic diagram of suspension reactor used in this experiment.

Table 1. Reaction condition & yield for the preparation of poly(laurylacrylate) polymer

Sample no.	Monomer LA(wt%)	Crosslinker EGDMA(wt%)	Initiator BPO(g)	Yield(%)
S1	99.911	0.089	0.5	84.3
S2	99.867	0.133	0.5	86.5
S3	99.823	0.177	0.5	85.6

질량을 평량하였다. 따라서 흡유능력은 팽윤된 재료의 무게와 팽윤 전의 무게에 의하여 나타났고 무게변화가 없을 때까지 반복실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡유시간에 따른 흡유능력

Fig. 2는 EGDMA의 농도 변화에 따라 제조된 3가지 poly(laurylacrylate) (PLA) 중합체들(S1, S2, S3)을 이용하여 용매온도 45 °C에서 chloroform 사용시 흡유시간별 흡유능력을 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 3가지 시료가 모두 흡유시간 30분 이내에서 90% 이상의 흡유과정이 이루어졌

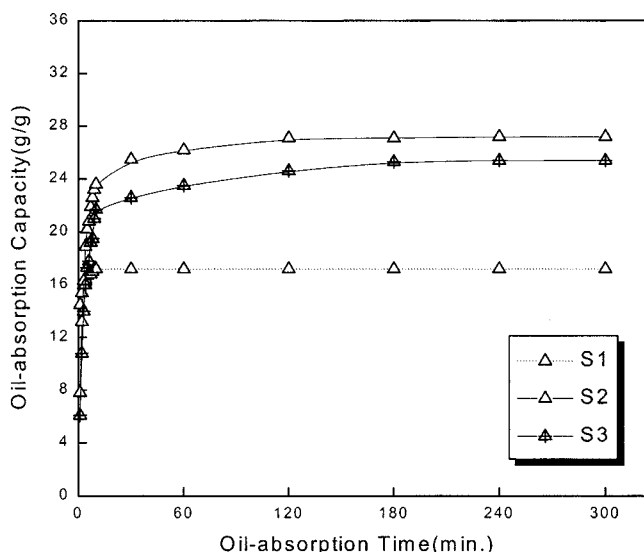


Fig. 2. Oil-absorption capacity vs. oil-absorption time with the concentration of EGDMA as a crosslinker(oil-absorption temp. 45 °C).

고, 이후 서서히 흡유되는 과정을 보인다 240분 이상에서는 더 이상의 흡유가 일어나지 않는 결과로 나타났다. 또한 PLA 중합체들의 가교 정도에 따라서 chloroform 용매 사용시 흡유시간별 흡유능력을 살펴보면 S1에서 S2로의 EGDMA 함량증가시 흡유능력이 증가하였지만 반면 S2에서 S3로의 EGDMA 함량증가에는 오히려 흡유능력이 감소되는 결과를 얻었다. 이와같이 Fig. 2에 나타난 결과에서 보듯이 흡유시간 240분 정도에서 대체적으로 흡유능력이 평형에 도달했다고 보고 안정적으로 300분에서 흡유능력값은 S1에서 17.2 g/g, S2에서 27.2 g/g, S3에서 25.4 g/g이었다. 흡유능력은 물질에 상관없이 짧은 접촉시간에 이루어져 saturation에 이르는 시간 또한 거의 일정하게 나타났다. 이러한 결과로부터 PLA 중합체에 가교제역할을 하는 EGDMA의 함량증가가 어느 정도의 가교상태에서는 흡유능력이 증가하였지만 일정수준 이상으로 가교량이 많아지면 오히려 흡유능력은 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 흡유성 수지의 흡유능력은 고분자 내 친유기가 많을수록 증가하고 가교밀도가 높을수록 감소하는 경향을 갖는다고 발표한 Buchholz와 Peppas[4]의 견해와 일치함을 알 수 있었고, 본 연구에서 사용된 PLA 중합체인 S2경우가 EGDMA 0.133 wt%에서 최적의 흡유능력을 나타냄을 알았다.

Fig. 3은 PLA 중합체(S2)를 이용하여 45 °C에서 물과 각종 오일류(chloroform, toluene, o-xylene, THF, decane, octane, hexane)에 대한 흡유시간별 흡유능력을 도시킨 것이다. Fig. 2의 chloroform과 마찬가지로 용매 종류에 관계없이 30분전에는 급속한 흡유능력을 보이지만 30분 이후에는 서서히 흡유가 일어나 평형값을 보이고 있다. 평형상태에 도달한 흡유시간 300분을 기준으로 S2에 대한 용매별 흡유능력을 살펴보면 chloroform 27.2 g/g, toluene 17.3 g/g, o-xylene 16.3 g/g, THF 13.3 g/g, decane 10.7 g/g, octane 9.6 g/g, n-hexane 9.1 g/g, 물 0.4 g/g 순으로 흡유능력이 나타났다. 결과를 살펴보면 PLA 중합체의 흡유능력은 할로겐화합물>>방향족화합물>>지환족화합물>알칸류>>물 순으로 나타났고, 특히 물의 경우에는 5시간이상을 함침시켜 놓아도 거의 PLA 수지로의 흡수가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이와같이 가교밀도가 동일한 수지를 이용하여 오일의 종류를 변화시켰을 때에도 용매의 특성에 따라 흡유능력에도 큰 차이가 있음을 알 수 있었다.

3-2. 흡유능력에 영향을 주는 가교제 농도효과

흡유성 수지의 제조에서 중요한 인자로 작용하는 것은 단량체의 농도

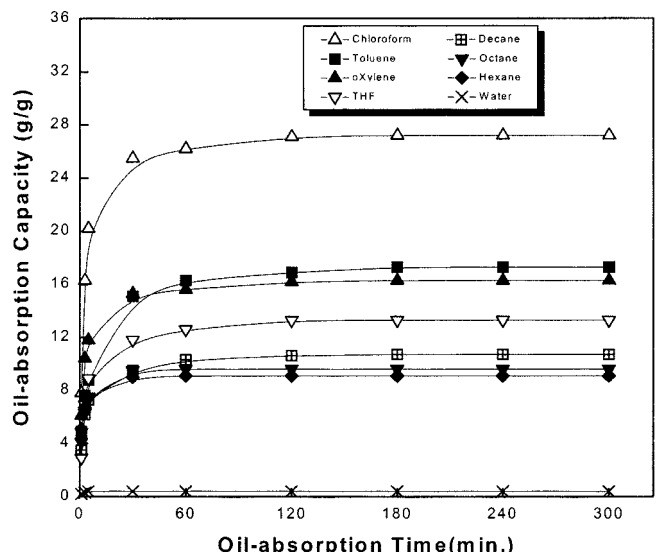


Fig. 3. Oil-absorption capacity vs. oil-absorption time with various oils, as solvent for S2 sample(oil-absorption temp. 45 °C).

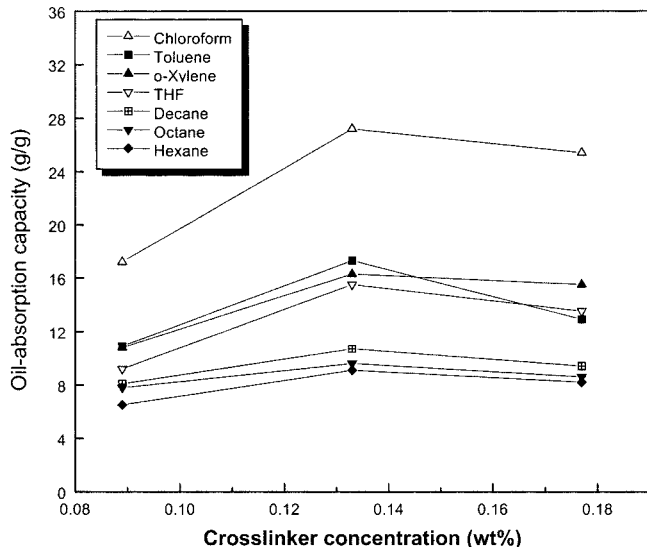


Fig. 4. Oil-absorption capacity vs. crosslinker concentration with various oils, as solvent for S2 sample(oil-absorption temp. 45 °C, oil-absorption time 300 min).

비, 가교제의 농도, 반응개시제의 농도, pH 및 온도 등의 것으로 일반적으로 알려져 있으며, 그 중에서도 단량체와 가교제의 함량비 및 온도 등이 흡유능력에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[6].

가교제의 농도효과를 연구하기 위하여 단량체(LA)를 기준으로 가교제(EGDMA)를 각각 0.089 wt%, 0.133 wt%, 0.177 wt%로 변화시키면서 제조한 PLA 수지(S2)를 이용하여 45 °C에서 7종의 오일들(chloroform, toluene, o-xylene, THF, decane, octane, hexane)에 대한 흡유시간 300 분에서의 평형흡유능력값을 나타낸 것이 Fig. 4이다. Fig. 4에서 보듯이 사용된 대부분의 오일류에서 가교제농도별 흡유능력값은 가교제농도가 증가할수록, 증가하다가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과를 종합해 보면 PLA 중합체의 흡유능력은 가교밀도 뿐만 아니라 오일의 종류에 따라서도 크게 의존함을 알 수 있었다.

3.3. 온도의존성과 팽윤평형

흡유온도에 따른 흡유능력을 고찰하기 위하여 S2 수지를 이용하여 25 -65 °C 온도범위에서 chloroform 사용시 흡유시간별 흡유능력을 나타낸 것이 Fig. 5이다. 흡유시간 300분에서의 흡유능력을 살펴보면 25 °C에서 25.1 g/g, 35 °C에서 26.3 g/g, 45 °C에서 27.2 g/g, 55 °C에서 28.1 g/g, 65 °C에서 29.2 g/g으로 흡유온도가 증가할수록 흡유능력이 증가함을 보이고 있다. 이와같이 온도가 증가할수록 다소간의 흡유능력이 증가되는 원인은 mechanism이 현재까지 명확하게 규명된 바는 없지만, 고분자 사슬로의 기름의 인력증가, LA와 EGDMA로 얽혀져 기름을 저장할 수 있는 공간확대, 온도상승에 따른 고분자사슬내 자유체적의 증가 등에 의하여 고분자사슬로 기름을 더욱 많이 흡유하거나 함유할 수 있게 된 것으로 추론된다.

이러한 온도의존성을 살펴보기 위하여 PLA 중합체(S2)를 이용하여 25-65 °C 범위에서 10 °C 간격으로 온도를 변화시키면서 7종의 오일들(chloroform, toluene, o-xylene, THF, decane, octane, hexane)에 대한 흡유시간 300분에서의 평형흡유능력값을 나타낸 것이 Fig. 6이다. Fig. 6에서 보듯이 사용된 대부분의 오일류에서 흡유온도가 증가할수록 흡유능력값은 명확하게 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 온도증가에 따른 흡유능력은 chloroform>>toluene>o-xylene>THF>decane>octane>hexane 순으로 나타났다. 이러한 흡유능력순서는 앞서 언급한 가교밀도의 증가와 온도증감여부에 의해서 흡유능력에 다소 차이는 있지만 기

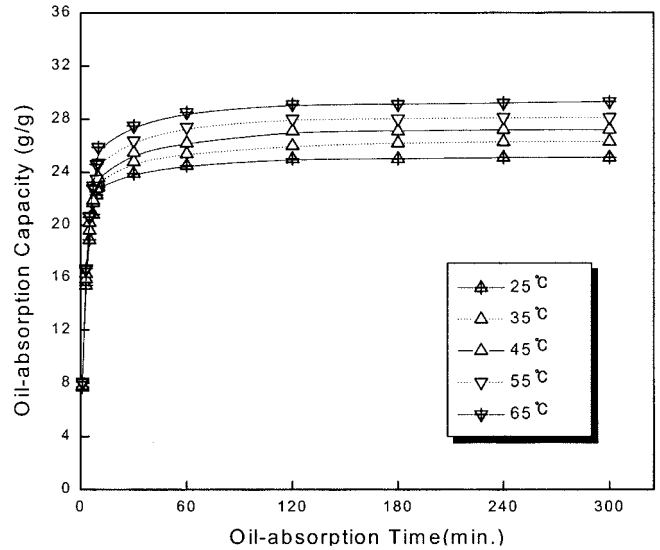


Fig. 5. Oil-absorption capacity vs. oil-absorption time with the change of temperature for S2 sample(oil-absorption temp. 45 °C).

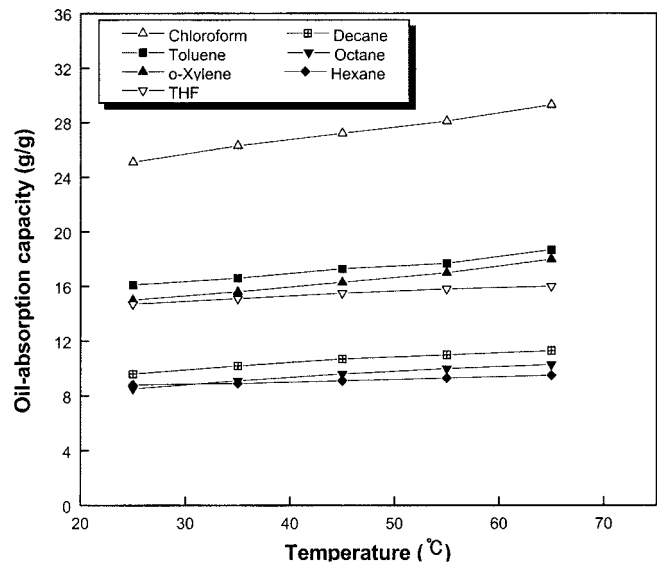


Fig. 6. Oil-absorption capacity vs. oil-absorption temperature with various oils, as solvent for S2 sample(oil-absorption time 300 min).

름의 종류가 어떤 형태인지가 흡유능력에 절대적임을 알 수 있었다. 이와같이 온도증감에 따라 얻어진 흡유능력값을 이용하여 열역학적인 해석을 시도하고자 팽윤평형모델을 도입하여 보았다.

Oil(1)/polymer(2) 2성분계가 팽윤평형을 이룰 때 용매에 대한 화학퍼텐셜의 변화식은 식 (3)으로 정의된다. 팽윤평형 계산을 위하여 Wilson 표현식의 혼합자유에너지 식 (4)와 3가지의 탄성변형에너지 식 (7)-(9)의 결합으로 구성된 표현식을 Table 2에 나타내었고, 각각의 경우에 대하여 팽윤평형식으로 나타내면 식 (3)에 의하여 다음 식 (10)으로 표현할 수 있다.

$$RT \left[\ln x_i - \ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji}x_i + x_j} \right) \right] + \Delta\mu_{i,el} = 0 \quad (10)$$

식 (9)-(11)에 나타난 3가지 경우에 대하여 최소자승법을 이용하여 2 성분인 oil(1)/polymer(2)의 팽윤평형 데이터를 식 (10)에 상호연관시킨

Table 2. Summary of the three models for the calculation of swelling equilibria

Model	Swelling equilibria for a component i $\Delta\mu_{i,mix} + \Delta\mu_{i,el} = 0$	
	$\Delta\mu_{i,mix}$	$\Delta\mu_{i,el}$
Wilson-GF	Wilson Eq. (4)	Gaussian distribution-Flory Eq. (7)
Wilson-JG	Wilson Eq. (4)	Phantom-Network Eq. (8)
Wilson-WW	Wilson Eq. (4)	White-Wall Eq. (9)

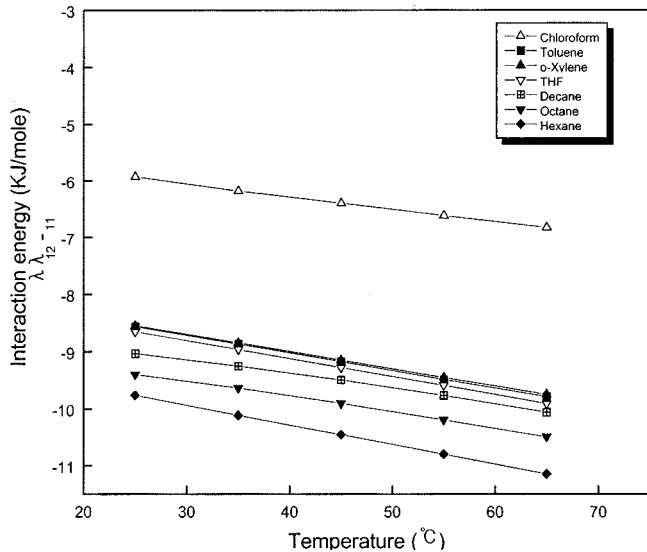


Fig. 7. Interaction parameter vs. oil-absorption temperature calculated from the data of Fig. 6.

으로써 목적함수 $\sum (\phi_i^{i,cal} - \phi_i^{i,exp})^2$ 가 최소화될 때의 파라미터를 추산하였고, 이때 알고리즘은 Marquardt법[13]을 사용하였다.

한편, 컴퓨터계산과정 중에 사용된 흡유성 고분자의 주쇄간의 가교결합된 평균분자량(M_c)은 Bell과 Peppas[14]에 의하여 제시된 식 (11)로 구하였다.

$$M_{c,theor} = \frac{M_r}{2X_{nom}} \quad (11)$$

M_r 은 흡유성 고분자에 대한 반복단량체의 분자량으로 각 단량체의 초기농도비로부터 결정되고, X_{nom} 은 흡유기를 갖는 단량체에 대하여 Bell과 Peppas[14]가 제시한 전형적인 $X_{nom}=0.001$ 값을 사용하였다. Oil(1)/polymer(2) 2성분계에서 3가지 모델을 이용하여 계산값과 실험값들을 비교한 결과 0.1-5.8% 범위의 오차를 보였으며, 양호한 일치 결과를 보였다.

또한 추산된 파라미터를 이용하여 흡유제의 흡유거동을 설명하기 위하여 oil(1)/polymer(2) 2성분계에 대하여 Wilson식과 Gaussian distribution-Flory식을 이용하여 온도변화에 따른 추산된 상호작용에너지값($\lambda_{12} - \lambda_{11}$)을 나타낸 것이 Fig. 7이다. 결과에서 알 수 있듯이 온도가 증가할수록 상호작용에너지값은 선형적으로 감소하는 경향을 보여주고, 또한 기름종류에 상관없이 상호작용에너지값도 온도증가에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 이 결과에 대한 열역학적 해석을 시도해 보면 식 (5)에 나타나 있듯이 온도증가에 따라 상호작용에너지값($\lambda_{12} - \lambda_{11}$)의 감소는 1.2성분 Wilson parameter(Λ_{12})가 증가했음을 의미한다. 이로써 흡유온도가 증가할수록 두 성분사이의 Wilson parameter 증가로 흡유능력이 증가함을 열역학적으로 규명할 수 있었다.

4. 결 론

가교제의 농도변화에 따라 현탁중합으로 흡유성수지 poly(laurylacrylate) 중합체를 제조한 후 기름종류와 온도변화에 따른 흡유능력을 측정 한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

가교제 농도별 흡유능력을 살펴본 결과 EGDMA의 농도가 0.133 wt% 이고 온도가 45°C일 때 대부분 60분 정도 경과하면 흡유능력이 평형상태에 접근함을 보였다.

흡유성수지 S2의 기름종류에 따른 흡유능력을 살펴본 결과 chloroform >> 방향족화합물 > 포화탄화수소 >> 물 순으로 흡유능력을 나타냈고, 물에 대해서는 흡유능력을 기대하기 힘든 수준이므로 흡유재료로서의 충분한 물성을 지니는 결과로 나타났다. 또한 흡유성 수지 S2를 25-65 °C의 범위에서 10 °C 간격으로 온도를 변화시키면서 흡유능력을 살펴본 결과 온도가 증가할수록 흡유능력이 선형적으로 증가됨을 알았다. 한편 oil(1)/polymer(2)인 2성분계에서 Wilson-GF, Wilson-JG, Wilson-WW 3종류의 모델을 이용하여 실험자료에서 상호작용 에너지를 추산한 결과, 상호작용 에너지값($\lambda_{12} - \lambda_{11}$)은 흡유온도가 증가할수록 감소하였는데 이는 열역학적으로 Wilson parameter(Λ_{12})가 증가하여 흡유능력이 증가하는 실험결과와 일치함을 알았다.

감 사

본 연구는 환경부에서 시행한 G-7 환경공학 기술개발사업 지원으로 광운대학교에서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

ΔG_{mix} and ΔG_{el} : Gibbs free energy of mixing and elastic deformation [J · mol⁻¹]

$\Delta\mu_{mix}$ and $\Delta\mu_{el}$: chemical potential of mixing and elastic deformation

Λ_{ij} and Λ_{ji} : parameter between component i and j

λ_{ij} and λ_{ji} : interaction energy between component i and j

ρ_i : density of component i

ϕ_i : volume fraction of component i

R : gas constant [KPa · cm³ · mol⁻¹ · K⁻¹, K · mol⁻¹ · K⁻¹]

T : temperature [K]

v_i : specific volume of component i [cm³/g]

V_i : liquid molar volume of component i [cm³ · g⁻¹ · mol⁻¹]

M_c : average molecular weight of the chain between cross-linked polymer [g · mol⁻¹]

M_i : average molecular weight of component i [kg · mol⁻¹]

상첨자

o : standard state

하첨자

i and j : component of binary systems

1 and 2 : component of binary systems

참고문헌

1. Maki, A. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 24(1991).
2. Noda, I.: *Ind. Mat.* (In Japanese), **27**, 39(1979).
3. "Development & Application of Oil Absorbent Materials"(In Japanese), CMC, Tokyo(1991).

4. Buchholz, F. L. and Peppas, N. A.: *ACS symposium*, 206(1993).
5. Yoshida, T., Iwagami, S., Ueshima, T. and Hosoda, Y.: U.S. Patent, 4351922(1982).
6. Yamasaki, H. and Harada, S.: U.S. Patent, 4446261(1984).
7. Flory, P. J.: "Principle of Polymer Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, NY, London(1953).
8. Flory, P. J. and Rehner, J.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 512(1943).
9. Flory, P. J. and Rehner, J.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 521(1943).
10. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria," 3rd ed., Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey(1998).
11. James, H. M. and Guth, E.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 455(1943).
12. Wall, F. T. and White, R. A.: *Macromolecules*, **7**, 849(1974).
13. Marquardt, D. W.: *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431(1963).
14. Bell, C. L. and Peppas, N. A.: *Poly. Eng. Sci.*, **36**(14), 1856(1996).