

에틸렌-노보넨 공중합체와 톨루엔 이성분계 상거동에 대한 CO₂의 역용매 효과

권혁성, 이상호
 동아대학교 공과대학 화학공학과

**Antisolvent Effect of CO₂ on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-norbornene) -
 Toluene System**

Hyuk-Sung Kwon and Sang-Ho Lee
 Department of Chemical Engineering, Dong-A University

서론

Norbornene과 ethylene을 공중합시킨 poly(ethylene-co-norbornene) (PEN)은 환형올레핀공중합고분자(Cyclo Olefin Copolymer)의 대표적인 것으로서, 차세대 고밀도 광정보 저장소 재료의 응용이 기대되는 고분자이다.[1] 현재 CD-ROM, DVD-ROM, MO disk등에 사용중인 광정보매체용 기존고분자로는 polycarbonate (PC)와 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 등이 있다. PEN의 광학적 물성은 PMMA와 비슷하나, 내열성, 내화학적 등에서 PMMA보다 우수하다. 또한 PEN의 강도는 PMMA보다 높은 반면, 밀도는 PC, PMMA보다 20%정도 낮으므로 초경량화가 필요한 제품에 유리하다. 특히 PEN의 밀도가 낮은 점은 같은 무게를 가지고 생산량이 20%이상 증가하는 경제적 이득을 볼 수 있다.[1-2] 이외에도 PEN은 단량체인 에틸렌과 norbornene의 조성을 변화시켜서 유리전이온도나 결정화율, 강도등과 같은 물성을 조절할 수 있으므로 다양한 용도로 사용할 수 있다.

일반적으로 고분자의 중합 및 분리공정을 최적화시키는 연구는 신규 고분자의 상업생산이 시작된 후에 본격적으로 수행된다. 공중합 고분자의 수율을 높이고, 반응기 내의 fouling문제를 방지하고, 품질을 일정하게 유지하기 위해서는 중합반응 중, 고분자 용액을 동일상으로 유지하여야 한다. 그러기 위해서는 반응물과 생성물, 용매 등이 어느 온도, 압력, 조성에서 어떤 상태로 존재하는가 하는 상거동을 확인하는 것이 중요하다. 또한 고분자의 상거동 자료는 미반응 단량체나 용매, 생성물인 고분자의 분리/정제를 위한 후처리 공정을 설계하고 조작하는 데에도 필수적이다. 본 연구에서는 PEN과 Toluene, CO₂로 이루어진 3성분계 혼합물의 상거동에 미치는 CO₂의 역용매 효과를 측정하였다.

실험

본 실험에 사용된 poly(ethylene-co-53mol% norbornene) (PEN₅₃)은 norbornene 반복기를 53 mol% 함유한 random copolymer로 그 물성이 Table 1에 있다. 주용매로는 Toluene을 역용매(antisolvent)로 CO₂를 사용하였으며, Toluene은 순도가 99.8%인 Sigma-Aldrich사의 제품을 공급받아 그대로 사용하였다. CO₂의 순도는 99%이다. Table 2에 이들 용매의 물성을 나타내었다. Cloud-point curve는 가변부피 고압장치로 측정하였으며, 그 자세한 실험 장치 및 방법은 참고문헌에 나타나있다.[3,4]

Table 1. 본 실험에 사용된 Poly(ethylene-co-53mol% norbornene)의 물성

	T_g (°C)	M_n	M_w	Polydispersity (M_n/M_w)	density
Topas 6015 (PEN ₅₃)	156.3	45,800	111,300	2.4	1.02

Table 2. 본 실험에 사용된 주용매 toluene과 역용매 CO₂의 물성 [5-8]

	M_w	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ρ_c (g/cm ³)
Toluene	92.14	383.8	593	41.0	0.292
CO ₂	44.01	-	304	73.8	0.467

결과

Fig 1은 PEN₅₃과 Toluene, CO₂의 3성분계 혼합물의 상거동에 대한 역용매인 CO₂ 농도의 영향을 보여준다. 모든 Cloud-point curve들은 PEN₅₃의 농도를 5Wt%로 고정하여 측정하였다. 곡선 위의 영역에서 PEN₅₃은 toluene에 완전히 녹아서 동일상(1-Phase)을 유지하

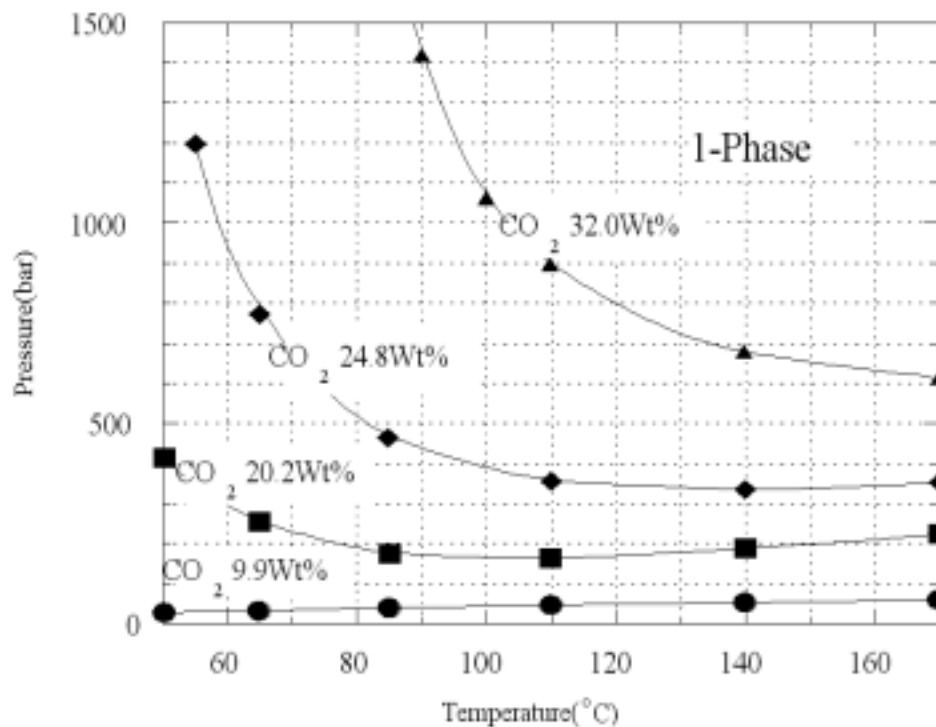


Fig.1 The effect of CO₂ on the cloud-point curves of poly(ethylene-co-53mol% norbornene) in the mixed solvent of Toluene + CO₂

나, Curve 아래에서는 2상(liquid-liquid)으로 분리된다. PEN₅₃과 toluene, CO₂의 3성분계 혼합물은 온도가 낮아짐에 따라 PEN₅₃이 녹는 압력이 높아지는 UCST-type 상거동이 관찰되었다. 이것은 온도가 낮아짐에 따라 PEN₅₃을 녹이는데 방해가 되는 CO₂분자간의 극성인력이 증가하기 때문이다. PEN₅₃ - toluene 2성분계에 첨가되는 CO₂의 역용매 효과는 CO₂의 함량이 증가할수록 커져서, PEN₅₃을 녹이는 조건이 고온, 고압 영역으로 이동한다. 이러한 CO₂의 역용매 효과는 저온영역에서 더 현저하게 나타난다. CO₂의 함량이 증가함에 따라 PEN₅₃의 용해도가 낮아지는 것은 첨가된 CO₂ 양에 비례하여 증가하는 CO₂ 분자간의 극성인력과 함께 toluene - CO₂ 혼합용매의 밀도가 감소하기 때문이다. CO₂의 함량이 10 Wt% 정도까지는 역용매 효과가 없지만, 25 Wt% 이상에서 역용매 효과가 급격하게 커지는 것을 알 수가 있다.

Fig. 2는 온도가 80, 110, 140°C일 때, PEN₅₃이 CO₂와 toluene의 혼합용매에서 녹는 압력을 CO₂/toluene의 무게비로 나타낸 그림이다. 80~140°C 온도 범위에서 혼합용매의 CO₂/toluene 무게비가 0.3이하일 때는 PEN₅₃을 녹이는 압력이 크게 변하지 않는다. CO₂/toluene의 무게비가 0.3을 초과하면 온도가 낮아짐에 따라서 COC를 녹이는 압력이 급격히 증가한다. 80°C에서는 CO₂/toluene 무게비가 0.45를 넘으면 압력을 많이 높여도 PEN₅₃을 CO₂와 toluene의 혼합용매에 녹일 수가 없다.

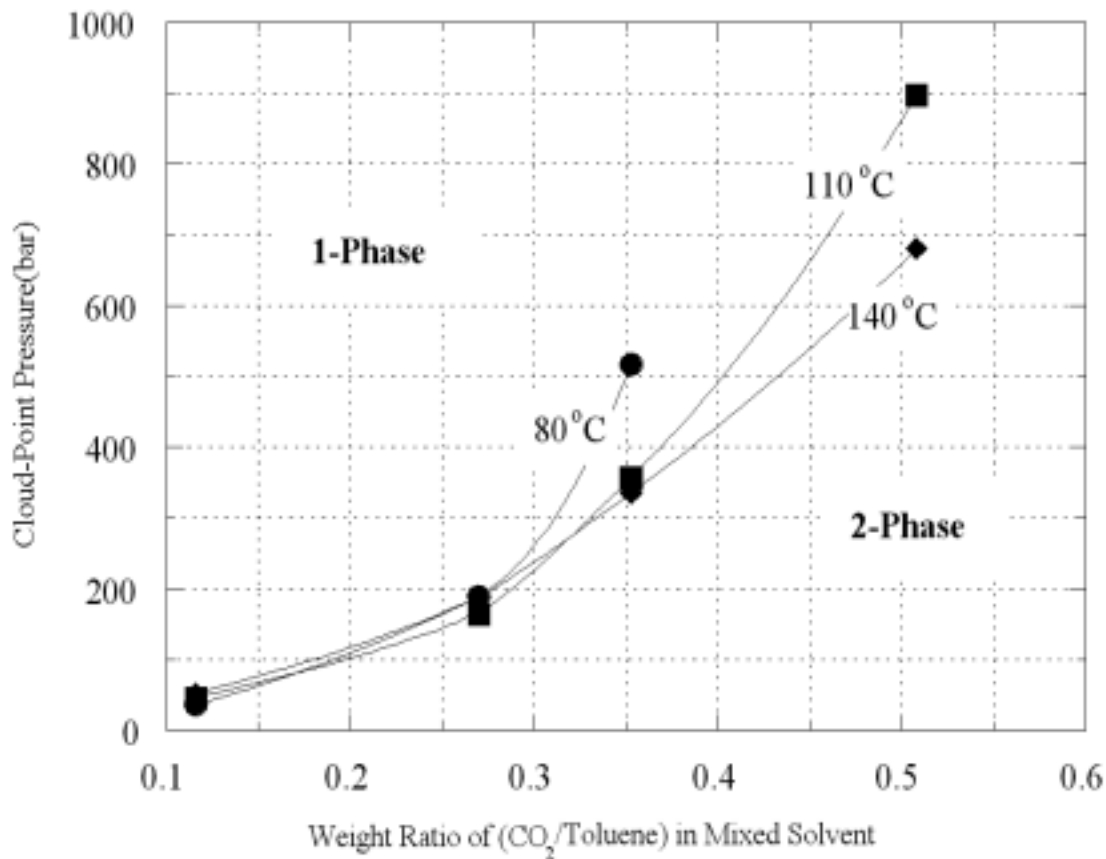


Fig. 2 Cloud-Point pressure of PEN₅₃ with respect to weight ratio of (CO₂/Toluene) in the mixed solvent of Toluene + CO₂

결론

PEN₅₃와 toluene, CO₂ 3성분계 혼합물에서 역용매인 CO₂의 함량이 10 Wt% 보다 작으면 PEN₅₃의 용해도에 큰 영향을 주지 않는다. 역용매 효과를 얻기 위한 CO₂의 함량은 약 25 Wt% 이상이다. 온도가 낮아짐에 따라서 CO₂를 함유한 혼합용매에서 CO₂의 역용매 효과가 커지는 것은 PEN₅₃을 녹이는 데에 방해가 되는 CO₂ 분자간의 극성인력이 증가하기 때문이다. CO₂의 함량이 25 Wt% 보다 커짐에 따라 PEN₅₃이 석출되는 압력이 급격히 높아지며, 역용매 효과는 온도가 낮아짐에 따라 현저히 커진다. 온도가 80℃ 이하에서 혼합용매 내에 CO₂/toluene의 무게비가 0.45 이상이 되면 압력만으로는 PEN₅₃이 CO₂와 toluene의 혼합용매에 녹지 않는다.

참고문헌

- [1] Khanarian, G. *Optical Engineering*, **40**, 6, 1025 (2001)
- [2] Lamonte, R.R.; McNalley, D. *Plastics Engineering*, **56**, 6, 51 (2000)
- [3] Lee, S-H.; LoStracco, M.A.; Hasch, B.M.; McHugh, M.A. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4005 (1994)
- [4] Lee, S-H.; LoStracco, M.A.; McHugh, M.A. *Macromolecules*, **29**, 1349 (1996)
- [5] Treszczanowicz, T.; Kasprzycka-Guttman, T.; Treszczanowicz, A.J., *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 970 (1999)
- [6] Steele, W.V.; Chirico, R.D.; Knipmeyer, S.E.; Smith, N.K., , Report, NIPPR-395 (1988)
- [7] Tsonopoulos, C.; Ambrose, D., *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 547 (1995)
- [8] Suehiro, Y.; Nakajima, M.; Yamada, K.; Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **28**, 1153 (1996)