

**고압하에서 Poly[n-decyl (meth)acrylate] - 초임계유체 용매  
- 모노머 혼합물에 대한 용해도 측정**

이동현, 김정곤, 광철<sup>1</sup>, 변헌수\*  
여수대학교 화학공학과, <sup>1</sup>경남대학교 에너지화학공학과  
( hsbyun@yosu.ac.kr\* )

**Solubility Measurement of the Poly[n-decyl (meth)acrylate]  
- Supercritical Solvents - Monomer Mixtures at High Pressure**

Dong-Hyun Lee, Jeong-Gon Kim, Chul Kwak<sup>1</sup>, Hun-Soo Byun\*  
Department of Chemical Engineering, Yosu National University  
<sup>1</sup>School of Fine Chemical Engineering, Kyungnam University  
( hsbyun@yosu.ac.kr\* )

### 서론

고분자 물질에 대한 개발과 수요는 점점 증가하고 있으며, 이러한 고분자 물질을 제조하기 위한 공정개발에 대한 연구 중 상거동에 관련한 물리화학적인 자료가 무엇보다 중요하다. 특히 초임계 유체를 이용한 새로운 분리공정 및 합성에 관련된 연구가 다수의 연구자들에 의해 진행되어 오고 있다.[1,2] 앞으로는 첨단 고분자 물질개발이 국가적인 면에서 그 중요성이 크게 부각되고, 이는 21세기 고도 첨단 개발 산업에 필수적인 핵심부분 이므로 이에 대한 연구 개발에 지속적인 관심이 요구될 것이다.

고분자-용매간의 상호작용에 관련된 연구가 고온, 고압하에서 많이 이루어지고 있는 반면 공용매를 첨가한 연구는 그리 많지 않다. 공용매는 고분자 단위반복에서 분자상호작용에 밀접한 관련이 있으므로, 액체 공용매는 초임계(supercritical fluid)를 포함한 고분자물질의 용해도에 대해서 매우 중요하다.[3] 특히 공용매는 초임계 용매에 비해 고분자와 용매간의 자유부피 차이로 인하여 밀도가 매우 크다.[4] 따라서 압력이 증가함에 따라 고분자와 용매간의 자유부피가 감소함으로 공용매의 효과는 더욱 밀접한 영향을 미치는데 그 효과를 이해하기 위해서는 실험에 의해서만 이루어질 수 있다. 이와 같은 초임계 용매를 이용한 고분자 용액 내에서 공용매 및 반응조건의 영향에 관하여 몇몇 연구자들에 의해 연구된 바 있다.[5,6]

본 연구의 목적은 초임계 용매인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), n-부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), 1-부텐(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) 및 디메틸에테르(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) 내에서 Poly(n-decyl acrylate)의 용해도에 관한 상거동을 측정하였으며, 또한 Poly[n-decyl (meth)acrylate] - CO<sub>2</sub> - n-decyl (meth)acrylate 의 영향에 대해 열역학적으로 고찰하고자 한다.

### 실험

#### 1. 재료 및 용매

본 실험에서 사용된 Poly(n-decyl acrylate) (Mw=130,000) 와 Poly(n-decyl methacrylate) (Mw=100,000)는 고분자는 Scientific Polymer Products 회사에서 공급 받았다. 이들 고분자에 toluene이 포함되어 있어, 순수 고분자를 얻기 위해 Evaporator를 이용하여 진공하에서 적어도 10시간이상 toluene를 제거한 후 사용하였다. 모너머인 n-decyl acrylate 와 n-decyl methacrylate 도 Scientific Polymer Products 회사에서 공급받아 사용하였다. 초임계 유체인 이산화탄소는 대성산소(주)(순도 : 99.9% 이상)에서 공급 받았으며, 프로필렌(순도 : 99.6%), n-부탄(순도 : 98%), 1-부텐(순도 : 99.6%) 및 디메틸에테르(순도 : 99.9%)는 여천 NCC(주)에서 프로판(순도 : 98%)은 E1(주)에서 각각 공급받아 사용하였다. 본 연구에 사

용된 용매는 Table 1.에 수록되었다.

Table 1. Physical properties of the solvents used in this study.[7, 8]

Solvents	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (bar)	ρ <sub>c</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	α(cm <sup>3</sup> ·10 <sup>25</sup> )	μ(D)	Q(erg <sup>1/2</sup> ·cm <sup>5/2</sup> ·10 <sup>26</sup> )
CO <sub>2</sub>	31.0	73.8	0.468	26.5	0.0	-4.3
Propane	96.7	42.5	0.217	62.9	0.08	1.2
Propylene	91.9	46.2	0.233	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
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 [9, 10]에 발표된 보문을 참고하길 바라며, Fig. 1에서 보는 바와 같이 상온, 상압에서 25 0°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.

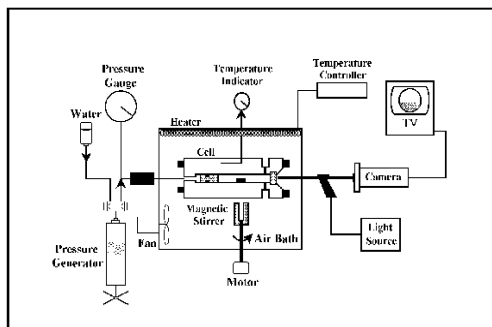


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

먼저 실험을 수행하기 앞서, 고분자 물질을 약 0.3-0.5g (허용오차 : ±0.002g)내에서 저울에 측정하여 view cell내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. view cell내의 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로 여러 번 정화한다. 초임계 용매를 주입하기 위해 조그마한 고압용기(High Pressure Equipment Co., 가용용적 : 30cc)내에 용매를 주입한 후 평량한 다음 view cell내에 약 7.0-11.0g(허용오차 : ±0.004)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 실험결과와 재현성은 ±5bar 오차범위 내에서 결정되며, 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

## 결과 및 고찰

Fig. 2는 초임계 프로판, 프로필렌, n-부탄, 1-부텐 및 디메틸에테르와 Poly(n-decyl acrylate)와의 이성분계 상거동 곡선을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 주로 낮은 온도, 압력에서 나타났으며, Poly(n-decyl acrylate) - 프로판 과 Poly(n-decyl acrylate) - 프로

필렌을 비교한 결과 두 계도 모두 LCST 곡선을 나타내었다. 그리고 Poly(n-decyl acrylate) - n-부탄 과 Poly(n-decyl acrylate) - 1-부텐은 온도 ~180°C와 압력 ~180 bar 이하에서 보였으며, 두 계도 LCST 곡선을 보였으며, Poly(n-decyl acrylate)와 디메틸에테르의 혼합물은 온도가 180°C에서 100°C로 감소함에 따라 압력이 180 bar에서 40 bar 감소하였으며, 이 계도 LCST 곡선을 나타내었다.

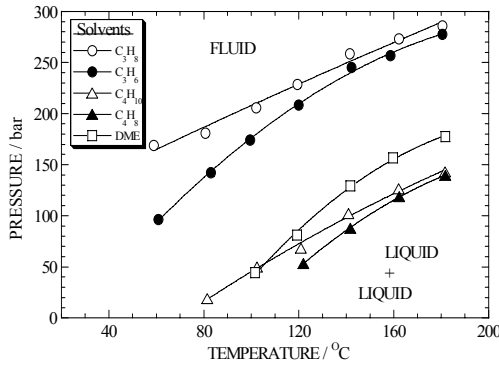


Fig. 2. Phase behavior of binary system for Poly(n-decyl acrylate) in supercritical propane, propylene, 1-butene, n-butane, dimethyl ether.

Fig. 3은 Poly(n-decyl acrylate) + CO<sub>2</sub> + n-decyl acrylate계의 구름점은 최소한 2회 이상 실험하였고, Poly(n-decyl acrylate) + CO<sub>2</sub>계의 상거동은 온도 206°C와 압력 1936 bar이하의 높은 압력에서 용해됨을 알 수 있었다. Poly(n-decyl acrylate) + CO<sub>2</sub> + n-decyl acrylate계에서 n-decyl acrylate를 7.5, 14.9 및 23.4 wt% 첨가하였을때, 온도 50-180°C, 압력 520-1848 bar에서 용해되었으며, 구름점 곡선이 음의 기울기로 증가함을 보였으며, 이는 UCST거동을 나타내었다. 또한 n-decyl acrylate를 34.9 wt% 첨가하였을때는 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지면서 LCST거동을 나타내었다. Fig. 4는 Poly(n-decyl acrylate) + CO<sub>2</sub> + n-decyl acrylate계의 상거동을 나타내었으며, 이때 공용매를 40.2 wt%를 첨가하였을때, 온도는 약 160°C 와 압력 300 bar이하에서 기체-액체 곡선이 나타나며, 온도 100°C, 110°C에서 압력 183 bar, 200bar에서 액체-액체-기체곡선이 나타남을 알 수 있었다.

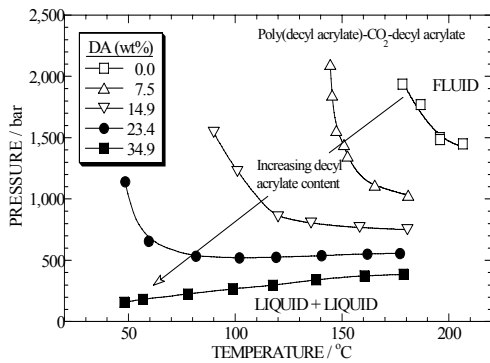


Fig. 3. Experimental cloud-point curves for the Poly(n-decyl acrylate)+ CO<sub>2</sub>+ n-decyl acrylate system with different n-decyl acrylate concentration.

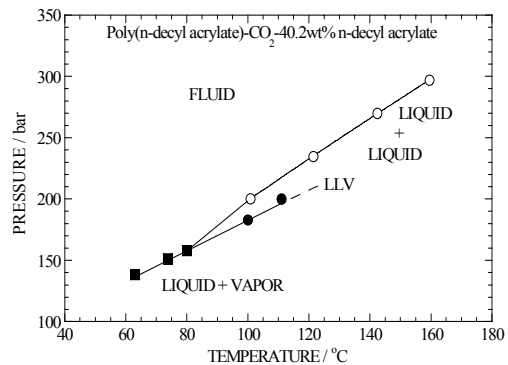


Fig. 4. Phase behavior of the Poly(n-decyl acrylate)+ CO<sub>2</sub>+ 40.2wt% n-decyl acrylate system obtained in this study.

Fig. 5는 Poly(n-decyl methacrylate) + CO<sub>2</sub> + n-decyl methacrylate계에 대한 자료를 나타내었으며, Poly(n-decyl methacrylate) + CO<sub>2</sub> + n-decyl methacrylate계에 n-decyl methacrylate를 각각 4.4, 6.7, 11.2 및 22.8 wt%를 첨가 하였을때는 구름점 곡선이 UCST거동을 나타내었으며, 32.9 wt% n-decyl methacrylate를 첨가했을때, 온도 41-143°C, 압력 221-377bar에서 용해되었으며 이는 낮은 압력에서 LCST거동을 나타내었다. Fig. 6은 Poly(n-decyl methacrylate) + CO<sub>2</sub> + 41.6wt% n-decyl methacrylate계에서는 온도는 약 160°C 와 압력 300

bar이하에서 기체-액체 곡선이 나타나며, 온도 84°C, 97°C에서 압력 153 bar, 168bar에서 액체-액체-기체곡선이 나타남을 알 수 있었다.

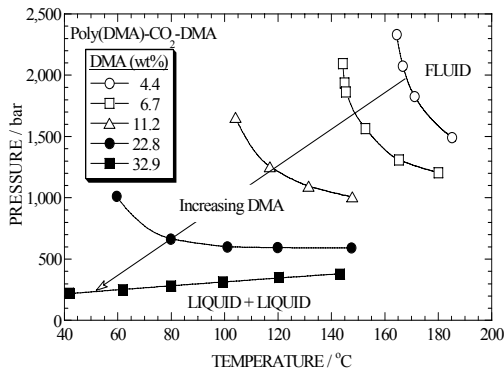


Fig. 5. Experimental cloud-point curves for the Poly(*n*-decyl methacrylate)+CO<sub>2</sub>+*n*-decyl methacrylate system with different *n*-decyl acrylate concentration.

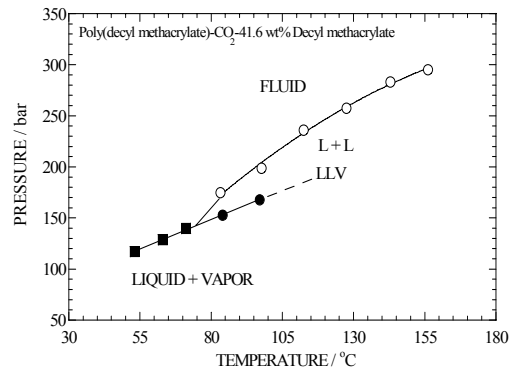


Fig. 6. Phase behavior of the Poly(*n*-decyl methacrylate)+CO<sub>2</sub>+40.2wt%*n*-decyl methacrylate system obtained in this study.

## 결론

초임계 용매인 이산화탄소, 프로판, 프로필렌, *n*-부탄, 1-부텐 및 디메틸에테르 내에서 Poly(*n*-decyl acrylate) - 모노머와 Poly(*n*-decyl methacrylate) - 모노머 혼합물에 대한 상거동 실험을 수행하였다. 특히 Poly(*n*-decyl acrylate) - 이산화탄소 혼합물에 *n*-decyl acrylate를 첨가하여 실험하였으며, 이때 첨가한 *n*-decyl acrylate 농도는 0.0, 7.5, 14.9, 23.4 및 34.9 wt% 일때 상거동 압력 범위 113 - 2,100 bar, 온도 48 - 205°C로 나타났다. Poly(*n*-decyl acrylate)를 포함한 용매인 프로판, 프로필렌, *n*-부탄, 1-부텐 및 디메틸에테르의 용해도 곡선은 온도 60 - 180°C와 압력 285 bar이하에서 나타났다. Poly(*n*-decyl methacrylate) - 이산화탄소혼합물에 *n*-decyl methacrylate를 첨가한 농도는 4.4, 6.7, 11.2, 22.8 및 32.9 wt% 측정하였다. Poly(*n*-decyl methacrylate) - 이산화탄소 - 41.6wt% *n*-decyl methacrylate계의 상거동 곡선에서 삼상 및 LCST가 나타남을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. Chen, A. Q. and Radosz, M.: J. Chem. Eng. Data, 44, 854(1999).
2. Pan, C. and Radosz, M.: Ind. Eng. Chem. Res., 38, 2842(1999).
3. Lora, M., Rindfleisch, F. and McHugh, M. A.: J. Appl. Polym. Sci., 73, 1979(1999).
4. Cowie, J. M. G. and McEwen, I. J.: J. Chem. Soc., Faraday Trans., 70, 171(1974).
5. Byun, H. S. and Pack, C.: Korean J. Chem. Eng., 19, 126(2002).
6. Byun, H. S. and Choi, T. H.: J. Appl. Polym. Sci., 86, 372(2002).
7. Byun, H. S. and Kim, K.: HWAHAK KONGHAK, 38, 479(2000).
8. McHugh, M. A., Rindfleisch, F. P., Kuntz, T., Schmalts, C. and Buback, M.: Polymer, 39, 6049(1998).
9. Byun, H. S., DiNoid, T. P. and McHugh M. A.: J. Chem. Eng. Data, 45, 810(2000).
10. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: Fluid Phase Equilibria, 167, 113(1999).