

## CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 와 Poly(neopentyl methacrylate) - Supercritical Solvents - Neopentyl methacrylate 혼합물에 대한 상거동

이동현, 김정곤, 박영진, 이하연, 변헌수\*  
전남대학교 공학대학 화학시스템공학과  
(hsbyun@yosu.ac.kr\*)

## CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate and Poly(neopentyl methacrylate) - Supercritical Solvents - Neopentyl methacrylate System at Mixtures High Pressure

Dung-Hyun Lee, Jeong-Gon Kim, Young-Jin Park, Ha-Yeon Lee, Hun-Soo Byun\*  
Department of Chemical System Engineering, Chonnam National University  
(hsbyun@yosu.ac.kr\*)

### 서론

최근 초임계 유체를 이용한 기술은 중합 용매로의 사용을 비롯한 여러 분야의 고분자 산업에도 널리 사용되고 있으며, 고온, 고압하에서 고분자-용매, 고분자-고분자 및 용매-용매간의 상호작용에 관련된 연구가 많이 이루어지고 있는 반면 제조 공정상 필요한 공용매를 첨가한 연구는 많지 않다. 특히 공용매는 고분자와 용매간의 자유부피 차이로 인하여 초임계 용매에 비해 밀도가 크며, 이는 압력이 증가함에 따라 고분자와 용매간의 자유부피가 감소하여 공용매의 효과는 더욱 크게 나타나는데 분자상호간의 퍼텐셜이 증가하므로 반응조건을 향상시키는 것이다. [1,2] 초임계유체를 포함한 상평형 연구는 고분자에 대한 이성분 및 삼성분 혼합물에 임계온도 및 임계압력이상에서 용매의 조성변화에 의해 연구가 이루어지고 있으며, 특히 고분자와 관련한 상거동에 따른 이론적 예측은 더욱 복잡하고 중요하다. 이를 위해 필수적인 것이 실험에 의한 자료라고 사료된다. [3] 본 연구는 고압에서 CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계를 실험한 결과 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C와 압력은 42~160 bar 범위에서 실험을 수행하였다. 또한 실험결과를 Peng-Robinson (P-R) 상태방정식[4]에 적용하여 모델링 하였으며 최적 파라미터를 이용하여 혼합물 임계곡선의 궤적을 나타내었다. Peng-Robinson 상태 방정식에 의해 계산된 계산치와 실험에 의한 실험치를 서로 비교하였다. 또한 고압하에서 초임계 용매인 이산화탄소, 프로판, 프로필렌, n-부탄, 1-부텐 및 디메틸에테르 내에서 Poly(neopentyl methacrylate)의 용해도에 관한 상거동을 측정하였으며, 또한 Poly(neopentyl methacrylate) - CO<sub>2</sub> 혼합물에 공용매인 Neopentyl methacrylate 및 DME 를 농도가 증가함에 따라 나타나는 곡선에 대해 열역학적으로 고찰하고자 한다.

### 실험

**1. 시약 :** 본 실험에 사용된 고분자인 Poly(neopentyl methacrylate) [99% purity]는 정제 없이 그대로 사용하였으며, 모너머인 Neopentyl methacrylate [Mw = 156.23, 98% purity] 시약은 Scientific Polymer Products사의 제품을 그대로 사용하였다. 초임계 유체인 이산화탄소는 대성산소(주)(99.9% minimum purity)에서 공급 받았으며, 프로필렌(99.6% minimum purity), n-부탄(98% minimum purity), 1-부텐(99.6% minimum purity) 및 디메틸에테르(99.9% minimum purity)는 여천 NCC(주)에서 프로판(98% minimum purity)은 E1(주)에서 각각 공급받아 사용하였다. 본 연구에 사용된 용매는 Table 1.에 수록되었다.

Table 1. Physical properties of the solvents used in this study.[5, 6]

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. 실험 :** 본 연구에 사용된 고압상거동 측정 실험장치는 정지형으로서 자세한 내용은 Byun 등 [7, 8]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 압력 측정은 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.

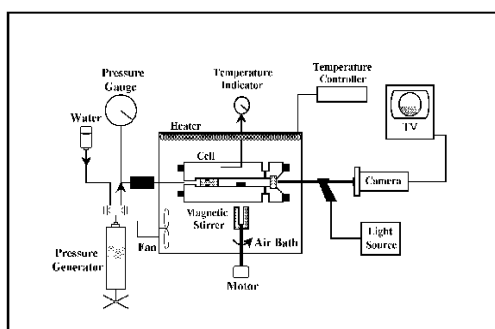


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

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. 온도가 200°C 이하인 경우 ± 0.2°C범위 내에서 오차가 발생하며, 그 이상에서는 ± 0.5°C 범위의 오차를 나타내었다. 구름점은 view cell내의 상황이 흐려서 보이지 않은 순간으로 정의 되며, 구름점을 얻은 후, 그 혼합물에 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 반복 실험은 원하는 가장 높은 온도에서부터 구름점의 압력을 결정한다. 이때 하나의 상을 얻는 데 최소한 3회 이상의 반복 실험을 하였으며, ± 5 bar 오차범위 내에서 결정되며, 적어도 2개 이상의 데이터를 이용하여 보고의 자료로 이용하였다.

## 결과 및 고찰

Figure. 2 는 CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 계의 상거동을 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C에서 압력 42 ~ 160 bar의 범위에서 온도가 증가함에 따라 혼합물의 임계점이 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 Neopentyl methacrylate의 용해도도 증가

하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 Neopentyl methacrylate의 임계점은 약 84 bar(40°C), 약 106 bar(60°C), 약 127 bar(80°C), 약 143 bar(100°C) 그리고 약 154 bar(120°C)이었다.

Figure. 3 는 Peng-Robinson 상태방정식에 의하여 Neopentyl methacrylate계에 대한 혼합물 파라미터의 값( $k_{ij}$ 와  $n_{ij}$ )를 결정하기 위하여 순성분 파라미터를 이용하여 80°C에서 계산한 계산치와 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 선택하여 그 값을 최적 파라미터로 선정하여 계산치와 비교하였다.

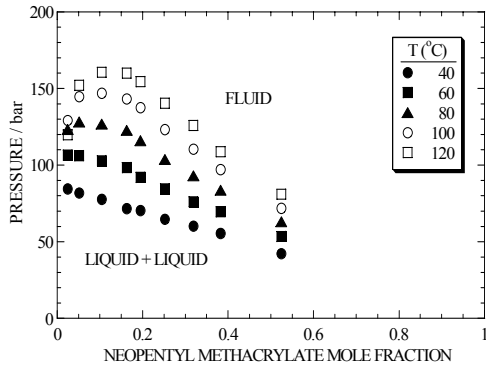


Figure 2. The phase behavior base data of CO<sub>2</sub>-Neopentyl methacrylate

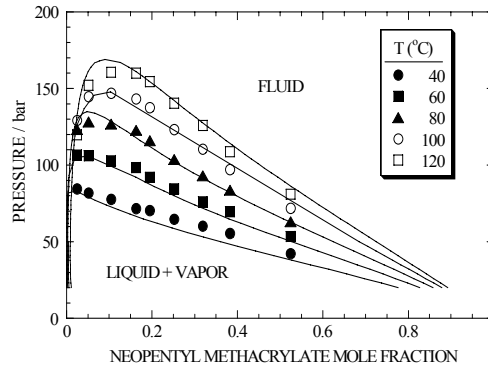


Figure 3. Comparison of the experimental data for CO<sub>2</sub>-Neopentyl methacrylate system with calculated values obtained Peng-Robinson equation of state

Figure 4. 는 80°C에서 실험치와 Peng-Robinson 상태방정식에 의한 값을 비교하여 좋은 일치를 보이는 최적파라미터 값을 선택하였다. 따라서 파라미터인  $k_{ij}=0.0000$  과  $n_{ij}=0.0000$  일때의 곡선과 좋은 일치를 보이는 값은  $k_{ij}=0.0066$  과  $n_{ij}=-0.0477$ 를 서로 비교하여 나타내었다. Figure 5. 는 실험치와 이론치를 서로 비교하여 곡선이 변화하는 과정을 나타내었다 보는 바와 같이  $k_{ij}$ 의 값을 증가시키면 Neopentyl methacrylate 혼합물의 임계점이 이동하거나 임계압력이 약간 증가하고,  $n_{ij}$ 의 값이 감소하면 그래프의 중간 아래쪽이 볼록하게 올라감을 알 수 있다.

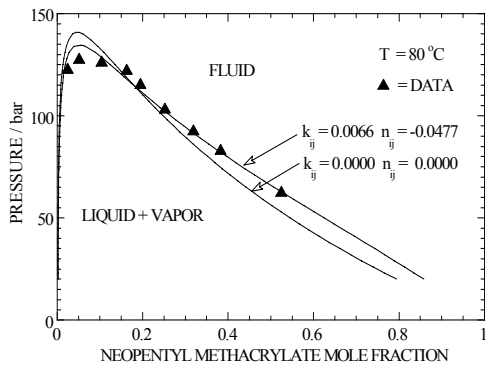


Figure 4. Comparison of the best fit of Peng-Robinson Equation of state to CO<sub>2</sub>-Neopentyl methacrylate system at 80°C

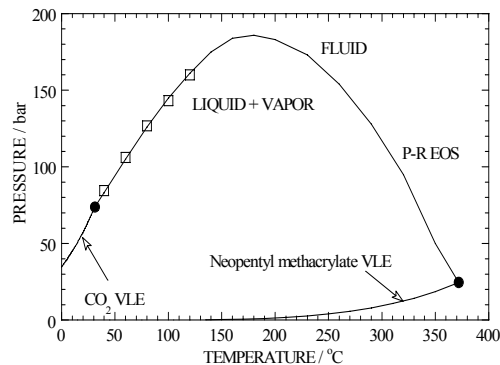


Figure 5. Pressure-temperature diagram for CO<sub>2</sub>-Neopentyl methacrylate system.

Fig. 6은 Poly(neopentyl methacrylate) + CO<sub>2</sub>계의 상거동은 온도 180°C와 압력 2000 bar이하의 높은 압력에서 용해됨을 알 수 있었다. Poly(neopentyl methacrylate) + CO<sub>2</sub> + Neopentyl methacrylate계에서 Neopentyl methacrylate를 5.2 wt% 첨가하였을때 구름점 곡선이 음의 기울기로 증가함을 보였으며, 이는 UCST거동을 나타내었다. 또한 Neopentyl methacrylate를 11.1, 19.0, 28.1 및 40.2 wt% 첨가하였을때는 낮은 압력에서 양의 기울기를 가지면서 LCST거동을 나타내었다. Fig. 7는 Poly(neopentyl methacrylate) + CO<sub>2</sub> + DME계에

대한 자료를 나타내었으며, 공용매인 DME를 각각 5.3 wt%를 첨가 하였을때는 구름점 곡선이 UCST거동을 나타내었으며, 12.1 및 40.8 wt%를 첨가했을때, 온도 60-180°C, 압력 220-550bar에서 용해되었으며 이는 낮은 압력에서 LCST거동을 나타내었다.

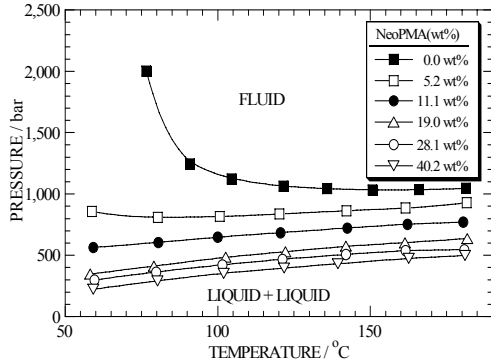


Fig. 6. Experimental cloud-point curves for the Poly(neopentyl methacrylate)+ CO<sub>2</sub>+ Neopentyl methacrylate system with different Neopentyl methacrylate concentration.

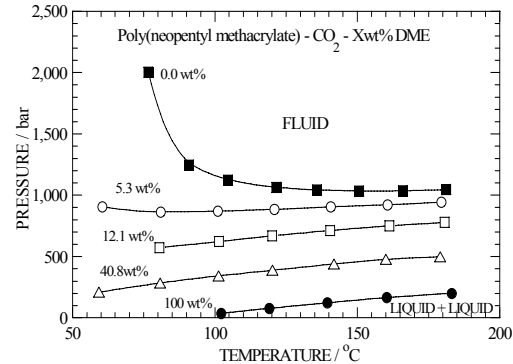


Fig. 7. Experimental cloud-point curves for the Poly(neopentyl methacrylate)+ CO<sub>2</sub>+ DME system with different DME concentration

## 결론

고압에서 CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계를 40, 60, 80, 100 및 120°C와 압력은 42~160 bar 범위에서 실험하였으며 실험자료에 의하면 전형적인 type-I으로 분류되는 형태이고, 각각의 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다. CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 계에 대해 동일한 압력에서 CO<sub>2</sub>의 용해도는 온도가 증가함에 따라 감소함을 보였다. 또한 고압하에서 Poly(neopentyl methacrylate) - CO<sub>2</sub> - Neopentyl methacrylate 혼합물에 대해 온도 180°C와 압력 2000 bar까지 실험하였으며, 공용매의 농도는 0.0, 5.2, 11.1, 19.0, 28.1 및 40.2 wt% 이었다. 공용매의 농도가 증가함에 따라 음의 기울기(UCST)에서 양의 기울기(LCST)로 변화하였다. Poly(neopentyl methacrylate) - CO<sub>2</sub> 혼합물에 공용매인 DME(5.3, 12.1, 40.8 wt%)를 각각 첨가하여 상거동 곡선을 나타냈으며, 공용매의 농도를 증가시키므로써 압력은 현저히 감소함을 알 수 있었다.

## 감사

본 연구는 에너지 관리공단 프로젝트형 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Wolf, B. A. and Blaum, G. : J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., **13**, 1115(1975)
2. Wolf, B. A. and Blaum, G. : Makomol. Chem., **177**, 1073(1976)
3. E. Kiran, "Supercritical Fluids", p. 541, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994)
4. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fund., **15**(1), 59-64.
5. Byun, H. S. and Kim, K.: HWAHAK KONGHAK, **38**, 479(2000).
6. McHugh, M. A., Rindfleisch, F. P., Kuntz, T., Schmalts, C. and Buback, M.: Polymer, **39**, 6049(1998).
7. Byun, H. S., DiNoid, T. P. and McHugh M. A.: J. Chem. Eng. Data, **45**, 810(2000).
8. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: Fluid Phase Equilibria, **167**, 113(1999).