

초임계 용매를 포함한 Poly(propyl acrylate)와 Poly(propyl methacrylate)의 이성분 및 삼성분계에 관한 상거동

변현수[†] · 이하연

여수대학교 생명화학공학과, 초임계 열역학 및 청정분리기술연구팀
(2002년 6월 18일 접수, 2002년 9월 3일 채택)

Phase Behavior on the Binary and Ternary System of Poly(propyl acrylate) and Poly(propyl methacrylate) with Supercritical Solvents

Hun-Soo Byun[†] and Ha-Yeun Lee

Team of Supercritical Thermodynamics and Clean Separation Technology System, School of Biotechnology and Chemical Engineering, Yeosu National University, Yeosu 550-749, Korea

(Received 18 June 2002; accepted 3 September 2002)

요 약

본 연구는 초임계 용매인 CO₂, 에틸렌, 프로판, 부탄, 프로필렌, 1-부텐, 디메틸에테르 및 CHClF₂내에서 poly(propyl acrylate)와 poly(propyl methacrylate) 용액과의 고압 상거동을 측정하였다. 초임계 용매들과 poly(propyl acrylate) 및 poly(propyl methacrylate) 간의 상거동 측정 범위는 온도 23-186 °C와 압력 2,400 bar까지 실험하여 나타내었다. poly(propyl acrylate)-CO₂ 혼합물은 약 2,070 bar 이내에서, poly(propyl acrylate)-에틸렌계는 1,400 bar 이하에서, poly(propyl acrylate)-프로판계는 1,880 bar 이하에서, poly(propyl acrylate)-프로필렌계는 450 bar 이하에서, poly(propyl acrylate)-부탄계는 2,200 bar이하에서, poly(propyl acrylate)-1-부텐계는 250 bar 이하에서, poly(propyl acrylate)-디메틸에테르계는 150 bar 이하에서 각각 용해되었으며, 이때 온도범위는 23-175 °C이었다. poly(propyl methacrylate)-CO₂ 혼합물은 2,900 bar 및 온도 240 °C에서도 용해되지 않았다. poly(propyl methacrylate)-프로판계는 약 2,390 bar이하에서, poly(propyl methacrylate)-부탄계에 대해서는 2,100 bar이하에서, poly(propyl methacrylate)-프로필렌계에 대해서는 570 bar 이하에서 poly(propyl methacrylate)-1-부텐계는 310 bar 이하에서, poly(propyl methacrylate)-CHClF₂계에 대해서는 300 bar 이하에서, 그리고 poly(propyl methacrylate)-디메틸에테르계에 대해서는 170 bar 이하에서 각각 용해되었으며, 이때 온도범위는 40-186 °C 사이였다. 또한 이성분 poly(propyl acrylate)-CO₂와 poly(propyl acrylate)-디메틸에테르계의 상거동 사이에 디메틸에테르를 공용매로 사용하여 5, 15 및 50 wt% 첨가하여 구름점의 거동을 상임계용액온도 영역에서 하임계용액온도 영역까지 나타내었다.

Abstract – High pressure phase behavior data for poly(propyl acrylate) and poly(propyl methacrylate) with supercritical CO₂, ethylene, propane, butane, propylene, 1-butene, dimethyl ether, and CHClF₂ were measured in the temperature range from 23 °C to 186 °C and at pressures up to 2,400 bar. The cloud point were obtained at dissolved pressure below 2,070, 1,400, 1,880, 450, 2,200, 250, and 150 bar for poly(propyl acrylate) in supercritical CO₂, ethylene, propane, propylene, butane, 1-buthen, and dimethyl ether, respectively. The temperature range is 23-175 °C. The poly(propyl methacrylate) does not dissolve in CO₂ at temperature of 240 °C and pressure 2,900 bar. The poly(propyl methacrylate)-propane, poly(propyl methacrylate)-butane, poly(propyl methacrylate)-propylene, poly(propyl methacrylate)-1-butene, and poly(propyl methacrylate)-CHClF₂ systems were dissolved at the pressures less than 2,390 bar, below 2,100 bar, below 570 bar, below 310 bar, below 300 bar, and below 170 bar, respectively. The temperature range shows from 40 to 186 °C. The phase behavior of between binary poly(propyl acrylate)-CO₂ and poly(propyl acrylate)-dimethyl ether system were measured from upper critical solution temperature region to lower critical solution temperature region with added dimethyl ether concentrations of 5, 15 and 50 wt%.

Key words: Supercritical Solvents, Poly(Propyl Acrylate), Poly(Propyl Methacrylate), Phase Behavior

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hsbyun@yosu.ac.kr

1. 서 론

고분자 물질에 대한 개발과 수요는 점점 증가하고 있으며, 특히 새로운 고분자 물질에 대한 공정개발 연구도 다양하게 이루어지고 있다. 최근 들어 생활의 향상과 고급화로 인하여 기능성이 부여된 고분자 및 공중합체 물질에 대한 관심이 더욱 증가 추세에 있다. 이러한 고분자 물질을 제조하기 위한 공정개발 및 품질개선이 절실히 요구된다. 따라서 공정개발에 대한 연구 중 상거동에 관련한 물리화학적인 자료가 무엇보다 중요하다고 하겠다. 특히 초임계 유체를 이용한 새로운 분리공정 및 합성에 관련된 연구가 다수의 연구자들에 의해 진행되어 오고 있다 [1-4]. 지금까지 초임계 유체 용매는 환경 친화적 및 에너지 저소비 공정이라는 장점 때문에 정밀화학공업, 의약, 식품 그리고 환경 등의 분야에서 많이 이용되고 있다. 최근에는 다양한 기능성 고분자들이 플라스틱, 섬유, 고무, 도료 등에 사용되고 있으며, 심지어 타소재인 세라믹 분야까지 침투되어 고기능성 고분자의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 앞으로는 첨단 고분자 물질개발이 국가적인 면에서 그 중요성이 크게 부각될 것이다. 이는 21세기 고도 첨단 개발 산업에 필수적인 핵심부분이므로 이에 대한 연구 개발에 지속적인 관심이 요구된다.

따라서 고품질의 고분자물질 개발을 위한 초임계 유체에서 고분자 용액의 특성과 상거동에 관련된 기초 자료의 중요성도 매우 크다고 하겠다. 특히 고분자-용매간의 상호작용에 관련된 연구가 고온, 고압하에서 많이 이루어지고 있는 반면 공용매를 첨가한 연구는 많지 않다. 공용매는 고분자 단위반복에서 분자상호작용에 밀접한 관련이 있으므로, 액체 공용매는 초임계 유체(supercritical fluid)를 포함한 고분자물질의 용해도에 대해서 매우 중요하다 [5]. 특히 공용매는 고분자와 용매간의 자유부피 차이로 인하여 초임계 용매에 비해 밀도가 매우 크다 [6, 7]. 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 용액내에서 공용매 및 반응조건의 영향에 관하여 몇몇 연구자들에 의해 연구된 바 있다. 예를 들면 최근에 Byun 등 [8-10]은 초임계 이산화탄소-고분자 혼합물에서 모노머의 영향에 대해 연구한 바 있으며, 또한 McHugh 등 [11]은 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. Lora 등 [12]은 poly(methyl methacrylate)-CO₂-methyl methacrylate계에 대해 공용매인 methyl methacrylate의 농도에 따른 영향을 실험하였다. Rindfleisch 등 [13]은 순성분 CO₂ 여러 가지 고분자 및 공중합체 물질들에 관해 용해도를 나타내었다.

본 연구의 목적은 초임계 용매인 이산화탄소(CO₂), 에틸렌(C₂H₄), 프로판(C₃H₈), 프로필렌(C₃H₆), 부탄(C₄H₁₀), 1-부텐(C₄H₈), 디메틸에테르(CH₃OCH₃) 및 후레온-22(CHClF₂) 내에서 poly(propyl acrylate)와 poly(propyl methacrylate)의 용해도에 관한 상거동을 측정하였으며, 또한 poly(propyl acrylate)-CO₂ 혼합물에 대한 상거동과 공용매인 디메틸에테르의 농도를 5, 15 그리고 50 wt%에 대해 용해도 곡선을 나타내는데 열역학적 의의가 있다.

2. 실험

2-1. 시 약

본 실험에 사용된 poly(propyl acrylate) (Mw=140,000)와 poly(propyl methacrylate) (Mw=250,000) 고분자는 Scientific Polymers Products 회사에서 공급 받았다. 이들 중 poly(propyl acrylate) 고분자에는 톨루엔이 포함되어 있어, 순수 고분자물질을 얻기 위해 Evaporator(Tamata Scientific Co., model RE-47)를 이용하여 진공하에서 적어도 10시간이

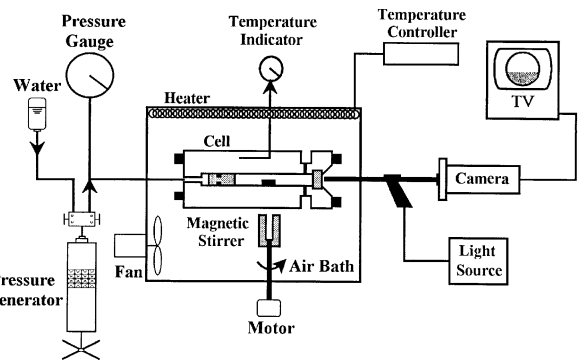


Fig. 1. The experimental apparatus used in this study.

상 톨루엔을 제거한 후 사용하였다. 초임계 유체인 CO₂는 대성산소(주) (순도: 99.9% 이상)에서 공급 받았으며, 에틸렌(순도: 99.8%), 프로판(순도: 98%), 프로필렌(순도: 99.6%), 부탄(순도: 98%), 1-부텐(순도: 99.6%) 및 디메틸에테르(순도: 99.9%)는 여천 NCC(주)에서 CHClF₂(순도: 99.8%)는 동일가스사에서 각각 공급받아 정제없이 그대로 실험에 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압상거동 측정 실험장치는 정지형으로서 자세한 내용은 Byun 등 [14, 15]에 의해 발표된 보문에 자세히 서술하였으나, 본문에서는 간단히 기술하고자 한다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 상온, 상압에서 250 °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 사용하였다. 공기 항온조의 온도조절은 PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX9, accurate to within ± 0.3 °C)로 사용하였으며, 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.

평형조내의 불필요한 물질들을 제거하기 위해 질소로서 여러 번 정화한다. 실험하고자 하는 용매로서 다시 3-4회 정도 정화한 다음, 시료인 고분자 물질을 약 0.3-0.5 g범위(허용오차: ± 0.002 g)내에서 저울에 평량하여 평형조내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 초임계 용매를 주입하기 위해 조그마한 고압용기(High Pressure Equipment Co., 가용 용적: 30 cc)내에 용매를 주입한 후 평량한 다음 평형조내에 약 7.0-11.0 g(허용오차: ± 0.004 g)을 주입하고, 실험하고자 하는 시료인 고분자와 용매가 서서히 용해되어 원활하게 자석막대가 움직이면서 하나의 상으로 만든다. 하나의 상에서 일정온도와 압력에서 최소한 30-40분 이상 유지하면 상평형에 도달한다. 이때 하나의 점을 얻는데 최소한 2회 이상 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 초임계 용매-Poly(propyl acrylate)계의 상거동

본 실험에서 사용한 용매는 CO₂, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐, 디메틸에테르 및 CHClF₂인데, 이에 관한 물리·화학적 특성 [15, 16]을 Table 1에 나타내었다. 상거동에 영향을 미치는 특성과 관련하여 분극성(polarizability)은 에틸렌, 프로필 및 1-부텐의 순으로 증가함을 알 수 있고, 프로판과 부탄은 42.3과 81.4로 큰 값을 지니고 있다.

Table 1. Physical properties of the solvents used in this study. ^{10,11} Critical temperature, T_c , critical pressure, P_c , critical density, ρ_c , polarizability, α , dipole moment, μ , and quadrupole moment, Q

Solvents	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$P_c(\text{bar})$	$\rho_c(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\alpha(\text{cm}^3 \cdot 10^{-25})$	$\mu(\text{D})$	$Q(\text{erg}^{1/2} \text{cm}^{5/2} \times 10^{-26})$	Proton(acceptor/donor)
CO ₂	31.0	73.8	0.468	26.5	0.0	-4.3	—
Ethylene	9.2	50.4	0.266	42.3	0.0	1.5	—
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	Weak acceptor
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	Weak acceptor
DME	126.8	53.0	0.258	52.2	1.3	—	Strong acceptor
CHClF ₂	96.2	49.7	0.525	44.4	1.48	—	Strong acceptor

DME: Dimethyl ether, CHClF₂: Chlorodifluoromethane

CO₂는 사극자 모멘트를 가지고 있는 반면 쌍극자모멘트를 가지고 있지 않다. 또한 프로판은 아주 작은 값의 쌍극자모멘트를 가지고 있으며, 프로필렌과 1-부텐은 거의 비슷한 값을 가지고 있고, 디메틸에테르와 CHClF₂는 비교적 반응성이 크므로 큰 값을 지니고 있다. 이러한 자료로서 고분자와 초임계용매간의 열역학적 해석과 용해되는 압력(상거동) 등의 영향에 관해 서로 비교할 수 있다. 일반적으로 분극성값이 크면 클수록 비교적 낮은 압력에서 상거동이 나타나며, 분극성의 값에 따라 상거동의 변화가 적은 경우 쌍극자모멘트로서 비교하는데, 쌍극자모멘트 값이 작은 값에 비해 큰 값일 때가 용해되는 압력이 비교적 낮게 나타나는 것이 특징이다.

Fig. 2와 Table 2는 초임계 CO₂, 에틸렌, 프로판, 부탄, 프로필렌, 1-부텐 및 디메틸에테르와 poly(propyl acrylate)와의 이성분 혼합물에 대한 상거동 곡선과 자료를 나타내었다. Poly(propyl acrylate)-CO₂는 온도 약 175 °C와 압력 2,070 bar이하에서 용해되었으며, 약 90 °C 근처에서 P-T 곡선이 급격히 증가함을 보였다. 또한 온도가 감소함에 따라 압력이 증가하므로, 이는 음의 기울기를 보이는 상임계용액온도(upper critical solution temperature) 곡선을 나타내었다. Poly(propyl acrylate)-에틸렌 혼합물은 온도 약 110-170 °C 범위에서 상거동 압력을 나타내었으며, 온도가 감소함에 따라 현저히 압력이 증가하였다. Poly(propyl acrylate)-CO₂와는 약 60-80 bar 낮게 곡선의 차이를 보이면서 증가하였으며, poly(propyl acrylate)-에틸렌계의 상거동 곡선도 상임계용액온도 곡선모양을 나타내었다. Poly(propyl acrylate)와 프로판 혼합물의 상거동은 약 1,880 bar와 약 170 °C이하에서 나타났으며, 온도가 감소함에 따라 압력은 증가하였고, 특히 약 110 °C 근처에서 급격히 증가함을 보였다. 이 곡선은 앞서 기술한 두 계에 비해 곡선이 더욱 큰 음의 기울기를 보였으며, 동일한 모양의 상임계용액온도 곡선의 경향을 나타내었다. 부탄과 poly(propyl acrylate)간의 상거동 곡선은 400-2,200 bar 사이에서 실험이 수행되었으며, 약 120 °C 근처에서 급격히 증가하였다. 이는 온도가 감소함에 따라 상거동 곡선은 갑자기 증가하였다. 앞서 기술된 poly(propyl acrylate)-프로판계와 poly(propyl acrylate)-부탄계를 비교한 결과 높은 온도에서는 큰 차이를 보이면서 온도가 감소함에 따라 구름점의 차이가 현저히 감소하였으며, 약 100 °C와 압력 1,400 bar 근처에서 서로 교차됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 이미 연구된 문헌에서도 [17] 거론한 바 있지만 100 °C 이상에서는 분극성의 영향이 지배적인 반면 그 이하의 온도에서는 쌍극자 모멘트에 의해 영향을 받은 것으로 사료된다. Poly(propyl acrylate)-프로필렌계의 상거동 곡선은 약간 오목하게 된 곡선으로서 400 bar 근처에서 온도 30-150 °C 범위에서 나타내었으며, 상-하임계용액온도(upper-lower critical solution temperature) 곡선이 공존하는 것으로 나타났다. Poly(propyl acrylate)-1-부텐계의 구름점 곡선은 온도 23-150 °C 범위와 압력 약 200 bar 근처에서 보였으며, poly(propyl acrylate)-1-부텐계도 상-하임계용액온도 공존곡선을 나타내었다. 두계인 poly(propyl acrylate)-프로필렌과 poly(propyl acrylate)-1-부텐

계는 거의 같은 온도범위에서 압력 약 200 bar 정도의 poly(propyl acrylate)-프로필렌계가 더 높게 나타났으며, 용매인 프로필렌과 1-부텐은 양성자를 약하게 받기(weak acceptor)로 되어 있으므로, 이는 사극자모멘트와 쌍극자모멘트는 거의 같은 값을 가지는 반면 분극성은 현저한 차이가 있으므로 분극성 값의 차이에 의한 영향이 지배적이라 사료된다. Poly(propyl acrylate)-디메틸에테르 혼합물의 상거동은 디메틸에테르 자체가 강한 쌍극자 모멘트를 가지고 있으므로 양성자를 강하게 받기(strong acceptor)로 되어있어, acrylic ester를 가진 고분자와의 반응성이 좋으므로 압력이 현저히 낮게 나타났음을 쉽게 알 수 있다. 또한 Poly(propyl acrylate)-DME계 곡선은 온도가 감소함에 따라 압력이 감소하기 때문에 저임계용액온도(lower critical solution temperature) 곡선을 보임을 알 수 있다.

3-2. Poly(propyl methacrylate)-초임계 용매계의 상거동

Fig. 3과 Table 3은 초임계 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐, CHClF₂ 및 디메틸에테르와 poly(propyl methacrylate)와의 이성분계 상거동 곡선과 자료를 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 초임계 용매가 비극성인 프로판과 부탄의 알칸계는 주로 고온, 고압에서 나타났으며, 약극성인 프로필렌과 1-부텐의 용매는 비교적 낮은 압력인 약 600 bar이하에서 보였다. 또한 용매가 강극성인 CHClF₂와 디메틸에테르는 가장 낮은 압력과 온도에서 나타났다. Poly(propyl methacrylate)-프로판계의 상거동은 온도 약 186 °C 및 압력 2,390 bar 이하에서 상임계용액온도 곡선을 보였으며, 온도가 감소함에 따라 압력은 현저히 증가하였다. 초임계 부탄과 poly(propyl methacrylate)의 혼합물은 150 °C 이하에서 2,100 bar까지 증가함을 보이고, 온도 약 90 °C 근처에서 급격히 압력이 증가하

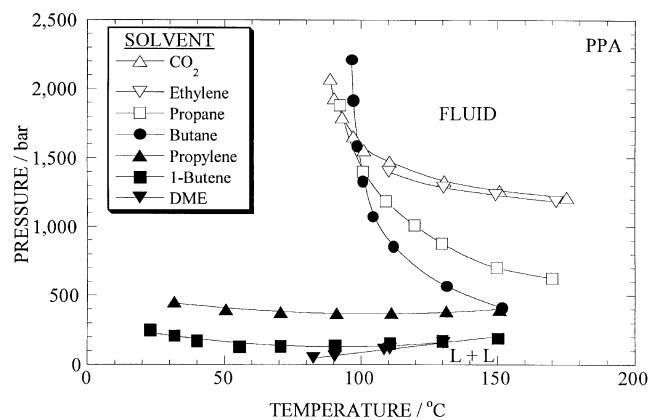
**Fig. 2. Phase behavior of binary system for poly(propyl acrylate) in supercritical carbon dioxide, ethylene, propane, propylene, butane, 1-butene, and dimethyl ether.**

Table 2. Experimental cloud-point data for the poly(propyl acrylate)-solvents system measured in this study

T (°C)	P (bar)
5.1 wt% PPA+94.9 wt% CO ₂	
88.7	2070.7
90.1	1932.8
93.1	1794.8
97.1	1656.9
101.0	1556.9
110.5	1474.5
130.5	1332.1
150.8	1263.8
175.3	1215.5
5.0 wt% PPA+95.0 wt% C ₂ H ₄	
110.2	1401.0
130.2	1285.2
149.4	1232.1
171.5	1183.1
4.8 wt% PPA+95.2 wt% Propane	
92.3	1881.0
100.7	1401.7
109.1	1183.4
119.7	1010.3
129.7	877.2
149.8	701.7
170.0	625.5
4.8 wt% PPA+95.2 wt% Propylene	
31.6	452.1
50.6	399.3
70.5	378.3
91.2	371.1
111.2	374.1
131.4	384.5
150.8	394.8
5.2 wt% PPA+94.8 wt% Butane	
96.5	2208.6
97.1	1919.0
98.7	1587.9
100.9	1331.4
104.6	1072.8
112.1	857.9
131.4	567.2
151.7	413.1
5.4 wt% PPA+94.6 wt% 1-Butene	
22.7	251.4
31.8	207.9
40.1	172.8
55.3	131.0
70.6	132.8
90.3	139.0
110.7	155.2
123.0	172.8
150.2	187.9
5.1 wt% PPA+94.9 wt% DME	
82.5	48.6
90.4	61.0
108.5	110.7
110.6	114.8
130.3	157.9

였으며, 이 계도 상임계용액온도 곡선을 나타내었다. Poly(propyl methacrylate)-프로판계와 poly(propyl methacrylate)-부탄계를 비교한 결

과 두계 모두 상임계용액온도 곡선을 보였으며, 압력은 약 400-600 bar 사이의 차이를 두고 증가하였다. 그리고 poly(propyl methacrylate)-부탄계가 poly(propyl methacrylate)-프로판계보다 더 낮게 나타났으며, 그 이유는 분자량과 Table 1에 나타난 물리화학적 성질에 의해 쌍극자모멘트와 분극성(프로판: 62.9, 부탄: 81.4)의 차이에 의해 나타난 현상이라 사료된다. Poly(propyl methacrylate)-프로필렌계와 poly(propyl methacrylate)-1-부텐계는 압력이 약 250 bar간격을 두고 온도가 감소함에 따라 완만한 곡선으로 증가함을 알 수 있다. Poly(propyl methacrylate)-프로필렌계는 온도 40-136 °C 범위에서 압력 약 525 bar 근처와 poly(propyl methacrylate)-1-부텐계는 온도 40-160 °C 범위에서 압력 약 275 bar 근처에서 상거동 곡선이 나타났으며, 이 두계 모두 상-하임계용액온도 공존영역을 보였다. 용매인 알칸계와 알켄계를 서로 비교한 결과 쌍극자 모멘트의 값이 큰 알켄계가 낮은 압력을 나타냄을 알 수 있다.

Poly(propyl methacrylate)-CHClF₂계의 상거동 곡선은 60-165 °C 범위에서 압력이 300 bar에서부터 현저히 감소함을 알 수 있으며, 이는 쌍극자 모멘트가 1.48 D로 큰 값을 가지고 있으므로 낮은 압력의 상거동 곡선을 나타내었다. 또한 poly(propyl methacrylate)-CHClF₂계는 온도가 감소함에 따라 압력이 감소함으로 하임계용액온도영역 곡선을 보였다. Poly(propyl methacrylate)와 디메틸에테르의 혼합물은 온도가 134 °C에서 80 °C로 감소함에 따라 압력이 170 bar에서 37 bar로 감소하였으며, 이 계도 하임계용액온도 곡선을 나타내었다.

3-3. Poly(propyl acrylate)-CO₂-디메틸에테르계의 상거동

Fig. 4와 Table 4는 초임계 용매인 CO₂ 및 디메틸에테르 내에서 poly(propyl acrylate)에 대한 이성분 및 삼성분계의 상거동 자료와 곡선을 얻기 위해 실험을 수행하였다. Poly(propyl acrylate)-CO₂-5 wt.% 디메틸에테르계의 구름점은 온도 60-154 °C 범위에서 압력이 서서히 증가하는 상임계용액온도 곡선을 나타내었다. 이성분 poly(propyl acrylate)-CO₂의 혼합물에 비해 poly(propyl acrylate)-CO₂-5 wt.% 디메틸에테르계의 상거동 압력이 낮게 나타났으며, 온도 100 °C를 기준으로 보면 약 200 bar 정도 낮게 나타났다. Poly(propyl acrylate)-CO₂의 혼합물에 공용매 15 wt.% 디메틸에테르를 첨가한 결과 압력이 1,000 bar 이하로 현저히 낮아졌으며, 온도 40-150 °C 범위 내에서의 상거동은 하임계용액온도 거동을 나타내었다. Poly(propyl acrylate)-CO₂-50 wt.% 디메틸에테르계는 온도 40-145 °C와 압력 150-430 bar 범위에서 구름점 곡선이 나타났으며, 온도가 감소할수록 압력은 현저히 낮아졌다. Poly(propyl acrylate)-CO₂-50 wt.% 디메틸에테르계의 상거동은 하임계용액온도 곡선을 보였다. 이 계에서 디메틸에테르를 증가시킴으로서 상거동 압력이 더욱 낮

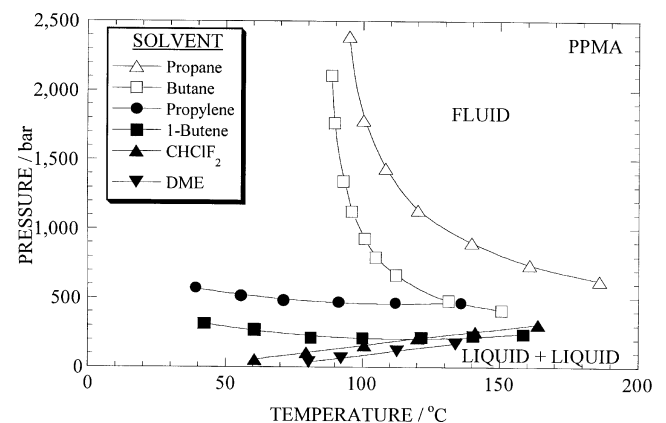


Fig. 3. Phase behavior of binary system for poly(propyl methacrylate) in supercritical propane, propylene, butane, 1-butene, chlorodifluoromethane(CHClF₂) and dimethyl ether.

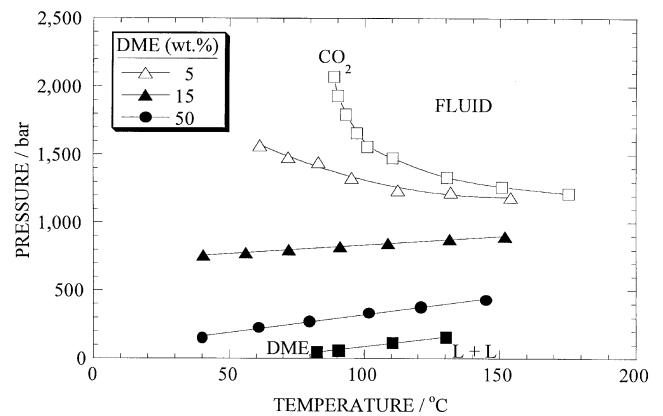
Table 3. Experimental cloud-point data for the poly(propyl methacrylate)-solvents system measured in this study.

T (°C)	P (bar)
4.8 wt% PPMA+95.2 wt% Propane	
95.0	2390.0
100.1	1783.8
108.3	1436.9
120.1	1134.8
139.7	900.0
160.8	739.0
186.1	625.9
4.9 wt% PPMA+95.1 wt% Propylene	
39.1	573.10
55.4	517.59
70.9	485.86
91.1	470.35
112.1	463.79
136.0	465.17
5.1 wt% PPMA+94.9 wt% Butane	
88.6	2108.6
89.6	1763.8
92.8	1341.0
96.0	1125.9
100.6	929.3
104.8	794.8
112.2	667.2
131.3	481.0
150.6	412.4
5.0 wt% PPMA+95.0 wt% 1-Butene	
42.0	313.8
60.3	273.2
81.2	211.7
100.0	208.6
121.4	213.4
140.3	224.5
158.5	237.9
4.8 wt% PPMA+95.2 wt% CHClF ₂	
60.6	54.1
79.5	104.5
100.7	157.6
120.0	209.3
141.2	255.5
163.9	308.6
5.0 wt% PPMA+95.0 wt% DME	
80.3	36.6
92.2	63.5
112.6	117.9
133.9	170.0

아졌다. 디메틸에테르의 공용매 효과를 요약하면, 디메틸에테르는 반응성이 활발하여 친화력이 큰 용매로서 반응시 자유부피(free volume)가 감소하기 때문이며, 또한 디메틸에테르는 저공해, 높은 열효율과 차세대 청정용매로서 분극성이 큰 물질이기도 하다.

3.4. Poly(propyl acrylate)와 Poly(propyl methacrylate)의 혼합물에 대한 상거동 비교

Fig. 5는 초임계 용매인 프로판내에서 poly(propyl acrylate)와 poly(propyl methacrylate)와의 상거동 실험을 서로 비교하였다. Poly(propyl acrylate)-프로판 혼합물은 약 90-170 °C범위에서 압력은 약 1,880 bar 이하에서 나타났으며, poly(propyl methacrylate)-프로판계는 186 °C이하에서, 압

**Fig. 4. Effect of dimethyl ether as a cosolvent for 5 wt% poly(propyl acrylate) in supercritical CO₂.****Table 4. Experimental cloud-point data for the poly(propyl acrylate)-CO₂-dimethyl ether (DME) system measured in this study**

T(°C)	P(bar)
5.3 wt% PPA+5.0 wt% DME	
61.2	1567.2
71.8	1479.3
82.9	1443.1
95.3	1329.3
112.3	1239.0
131.9	1224.3
154.0	1186.2
5.1 wt% PPA+15.0 wt% DME	
40.4	756.9
56.1	776.6
72.0	799.3
91.0	823.1
108.7	847.6
131.5	879.0
151.9	898.3
5.1 wt% PPA+50.0 wt% DME	
40.2	152.4
60.9	224.1
79.6	272.8
101.6	331.7
120.9	381.7
144.9	430.0

력은 2,390 bar이하에서 나타났다. Poly(propyl acrylate)-프로판과 poly(propyl methacrylate)-프로판계의 상거동을 서로 비교한 결과 온도 약 120 °C에서 약 100 bar정도 차이를 보였는데, poly(propyl acrylate)-프로판계가 더 낮게 나타났다. 그 이유는 두 고분자물질의 분자량(poly(propyl acrylate): Mw=140,000, poly(propyl methacrylate): Mw=250,000)의 현저한 차이도 있지만, 두 물질 모두 극성성질을 가지고 있으나 poly(propyl acrylate) 물질이 더 큰 극성성질을 가지고 있기 때문인 것으로 사료된다[18].

Fig. 6은 초임계 프로판 혹은 프로필렌을 포함한 poly(propyl acrylate)와의 이성분 상거동을 서로 비교하였다. Poly(propyl acrylate)-프로판과 poly(propyl acrylate)-프로필렌계의 구름점 거동은 poly(propyl acrylate)-프로판 혼합물에 대한 상거동 실험은 위에서 기술하였으며, poly(propyl acrylate)-프로필렌계는 온도 30-150 °C범위에서 압력은 약 400 bar내에서 거의 평판처럼 나타났다. 두 계의 상거동을 비교하면 온도 약 100 °C에서 압력 약 1,000 bar 정도차이를 보였으며, 이는 초임계 용매인 프로

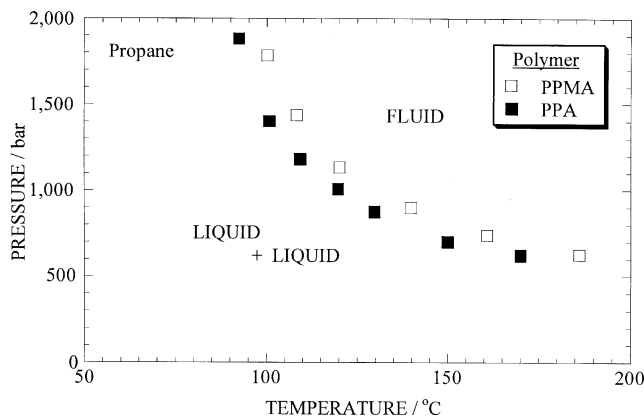


Fig. 5. Comparison of phase behavior for binary 5 wt% poly(propyl acrylate)-propane and 5 wt% poly(propyl methacrylate)-propane systems.

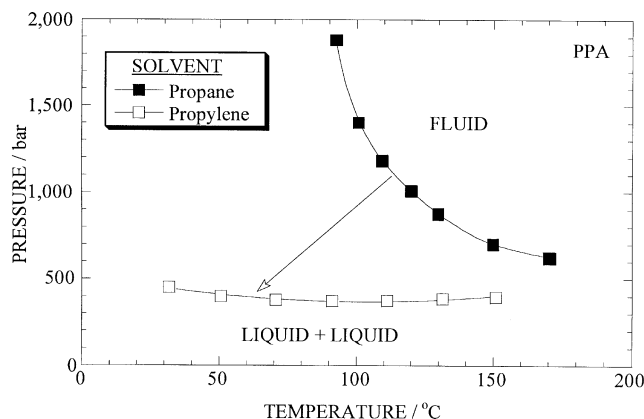


Fig. 6. Comparison of phase behavior for binary system of poly(propyl acrylate) in supercritical propane and propylene.

판과 프로필렌을 서로 비교하면 프로판은 비극성인 반면 프로필렌은 극성물질로서, 고분자 극성물질인 poly(propyl acrylate)와 극성용매인 프로필렌과 반응성과 친화력이 좋아 압력이 현저히 낮게 나타났으며, 또한 두 용매는 분극성 차이는 거의 없으나, 쌍극자모멘트의 현저한 차이로 인해 나타난 현상이라 사료된다.

4. 결 론

초임계 용매 CO₂, 에틸렌, 프로판, 부탄, 프로필렌, 1-부텐, 디메틸에테르 및 CHCl₃ 내에서 poly(propyl acrylate)와 poly(propyl methacrylate) 용액과의 이성분 및 삼성분계 고압 상거동을 실험하였다. 초임계 용매들과 poly(propyl acrylate) 혹은 poly(propyl methacrylate) 간의 상거동 측정 범위는 온도 186 °C 이하와 압력 2,400 bar 이하에서 실험이 수행되었다.

Poly(propyl acrylate)-CO₂, poly(propyl acrylate)-에틸렌, poly(propyl acrylate)-프로판, poly(propyl acrylate)-프로필렌계 및 poly(propyl acrylate)-CHCl₃계는 온도 23-186 °C에서 용해되었으며, poly(propyl methacrylate)-CO₂ 혼합물은 압력 2,900 bar 및 온도 240 °C 내에서 용해되지 않았다. poly(propyl methacrylate)-프로판, poly(propyl methacrylate)-부탄, poly

(propyl methacrylate)-프로필렌, poly(propyl methacrylate)-부텐, poly(propyl methacrylate)-CHCl₃ 및 poly(propyl methacrylate)-디메틸에테르계는 약 2,390 bar 이하에서 각각 용해되었으며, 이때 온도범위는 40-186 °C 사이였다. 또한 이성분 poly(propyl acrylate)-CO₂와 poly(propyl acrylate)-디메틸에테르계의 상거동 사이에 디메틸에테르를 공용매로 사용하여 5, 15 및 50 wt% 첨가하여 상거동 거동을 상임계용액온도 영역에서 하임계용액온도 영역으로 변화를 나타내었다. Poly(propyl acrylate)-프로판과 poly(propyl methacrylate)-프로판계의 상거동을 서로 비교한 결과 poly(propyl acrylate)-프로판계가 약간 낮게 나타났으며, poly(propyl acrylate)-프로판과 poly(propyl acrylate)-프로필렌계도 구름점 거동을 서로 비교하여 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-01177-0)지원으로 수행되었습니다.

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. DeSimone, J. M., Guan, Z. and Elsbernd, C. S.: *Science*, **257**, 945 (1992).
4. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mähling, G. O. and Buback, M.: *Macromolecules*, **29**, 1625(1996).
5. Lora, M., Rindfleisch, F. and McHugh, M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1979(1999).
6. Cowie, J. M. G. and McEwen, I. J.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **70**, 171(1974).
7. Wolf, B. A. and Blaum, G.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1115(1975).
8. Byun, H. S. and Park, C.: *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 126(2002).
9. Byun, H. S. and Choi, T. H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 372(2002).
10. Byun, H. S. and Kim, K.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 479(2000).
11. McHugh, M. A., Rindfleisch, F. P., Kuntz, T., Schmaltz, C. and Buback, M.: *Polymer*, **39**, 6049(1998).
12. Lora, M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, **157**, 285(1999).
13. Rindfleisch, F., DiNoia, T. P. and McHugh, M. A.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 15581(1996).
14. Byun, H. S., DiNoia, T. P. and McHugh M. A.: *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 810(2000).
15. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
16. Daubert, T. E. and Danner, R. P.: "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals," Hemisphere Publishing, NY(1989).
17. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice," 2nd ed., Stoneham, Butterworth, MA(1994).
18. Kirby, C. F. and McHugh, M. A.: *Chem. Rev.*, **99**, 565(1999).
19. Byun, H. S., Kim, K. and Lee, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 826 (2000).