

## 고압에서 폴리(에틸렌/비닐 알코올) 공중합체-용매계의 상거동에 관한 연구

변헌수 · 김중배

여수대학교 화학공학과

(1998년 2월 7일 접수, 1998년 2월 26일 채택)

### Phase Behavior of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-Solvent System at High Pressure

Hun-Soo Byun and Chong-Bae Kim

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Chonnam 550-749, Korea

(Received February 7, 1998, Accepted February 26, 1998)

**요 약 :** 본 연구는 두 가지의 공중합체인 poly(ethylene-co-vinyl alcohol)(PEVA) [9.9 mol%와 17.8 mol% vinyl alcohol(VA)]에 용매인 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐, 디메틸 에테르(DME) 및 클로로디플로로메탄(CDFM)과의 구름점(cloud-point)을 얻기 위해 온도 230°C와 압력 1,800 bar까지 상거동 실험을 수행하였다. 실험장치로는 평형조(view cell)를 이용한 고온, 고압에서 실험할 수 있는 정지형(static type)을 사용하였다. PEVA(9.9 mol% VA)-DME계에 있어서 PEVA의 농도를 1.4~20.0 wt%에 걸쳐 변화시킬 때의 압력과 온도에 따른 상거동을 알아 보았다. PEVA(17.8 mol% VA)-DME계의 압력-온도에 따른 상거동은 1.9~6.8 wt%에 걸친 농도 범위에서 나타내었다. PEVA(9.9 mol%와 17.8 mol% VA)와 DME간의 혼합물 구름점은 VA와 DME간의 수소결합에 의하여 압력이 480 bar 이하에서 나타났다. PEVA(9.9 mol%와 17.8 mol% VA)-DME계에 대해 압력-농도(P-x) 등온곡선 관계를 나타내었다. PEVA(9.9 mol%와 17.8 mol% VA)와 용매인 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐 및 CDFM과의 상거동은 1,800 bar 이하에서 음의 기울기를 보였으며, PEVA(9.9 mol% VA)-DME계에 대한 상거동은 80°C에서 160°C 온도범위에서 온도가 감소함에 따라 압력이 감소하는 양의 기울기를 가짐을 알 수 있었다.

**Abstract :** Cloud-point data at 230°C and 1,800 bar are presented for two poly(ethylene-co-vinyl alcohol)(PEVA) copolymers[9.9 mol% and 17.8 mol% vinyl alcohol(VA)]in ethylene, propane, propylene, n-butane, 1-butene, dimethyl ether(DME), and chlorodifluoromethane(CDFM). The static type experimental apparatus with a view cell has been used for the experiment at the high pressure and temperature. The pressure-temperature (P-T) loops of PEVA(9.9 mol% VA) copolymer-DME mixtures are presented at copolymer concentrations of 1.4 wt% to 20.0 wt%. Also, we presented the phase behavior of PEVA(17.8 mol% VA) copolymer-DME system at copolymer concentrations of 1.9 wt% to 6.8 wt%. The cloud-point curves for the PEVA copolymers in dimethyl ether showed single phase above 480 bar as a result of the hydrogen bonding between the vinyl alcohol unit and dimethyl ether. The pressure-concentration(P-x) isotherm loops of PEVA(9.9 mol% and 17.8 mol% VA)-DME system are obtained. The cloud-point curves for PEVA(9.9 mol% and 17.8 mol% VA) copolymers and the ethylene, propane, propylene, n-butane, 1-butene, and CDFM all show negative slopes of phase behavior and are located at pressures below 1,800 bar. For PEVA copolymer-DME system(9.9 mol% VA), cloud-point curves show positive slopes that decrease in pressures with decrease in temperature in the temperature range of 80°C to 160°C.

### 1. 서 론

최근 들어 생활 수준의 향상과 급속한 경제발전으로 인하여 고분자의 수요량이 급격히 증가하고 있으며, 이러한 고분자의 특성과 새로운 물질 개발 등의 다양한 연구가 진행되어 왔다. 이들 중 에틸렌을 포함한 공중합체에 대한 연구가 관심의 초점이 되고 있다. 따라서 폴리(에틸렌)(polyethylene)의 고압프로세스는 이미 50여년 전에 처음 고안된 이후로 고분자 물질을 생성하는 데 많이 이용되어 왔다. 최근 들어 에틸렌에 바탕을 둔 공중합체를 생성하는 데 많은 관심이 있으며, 이런 물질들의 생성은 필요에 따라서 여러가지 형태와 구조를 가진 공중합체를 만들 수 있다. 이러한 공중합체는 물리화학적 성질 및 특성에 따라 변화기 때문에 에틸렌 공중합체-용매 혼합물의 상거동(phase behavior)을 예측하기란 불가능하다. 이와 관련된 연구는 에틸렌 공중합체(ethylene copolymer)에 대하여 1981년에 압력 2,000~3,000 bar 범위에서 온도 250°C 이상에서 Boysen[1]에 의해 보고된 바 있다.

특히 고압에서 에틸렌에 바탕을 둔 공중합체와 용매계간의 혼합물에 대한 연구가 최근 들어 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 국외에서는 DuPont Co.와 Exxon Co.등에서 많은 연구가 이루어지고 있으며, 연구동향은 공중합체와 용매간의 비극성 및 극성그룹, 수소결합, 분자량에 따른 효과 등의 여러 가지 관점에서 각 특성을 지닌 분자구조 형태에 관한 상거동의 자료들을 실험을 통하여 얻을 수 있다. 고압에서 에틸렌 공중합체-용매계에 관한 몇몇 연구자들을 열거하면 Radosz등은[2~5] poly(ethylene-co-propylene)-용매계에 대한 상거동을 용매의 양과 분자량에 대한 영향 및 경향을 규명하기 위해 실험을 수행하여 이미 보고한 바 있다. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)(PEVAc)-에틸렌계의 혼합물에 대한 상거동은 Ratzsch 등[6~8]에 의해 연구되었다. 여기서는 공중합체의 비닐 아세테이트 양을 2.6~19.5 mol%범위에서 변경하면서 실험을 수행하였으며, 비닐 아세테이트 양이 증가하면 구름점 압력이 감소한 것으로 보고 되어 있다. 200°C에서 2.6, 4.5, 10.9, 및 19.5 mol% 비닐 아세테이트를 포함하는 PEVAc 공중합체는 각각 1290, 1190,

1120, 및 1060 bar으로 구름점 압력이 감소하였으며, 120°C 온도에서도 동일한 경향으로 감소한 것으로 보고되어 있다. 또한  $M_w = 44,000$ 와  $M_w = 145,000$ 사이의 분자량을 Ratzsch등에 의해 사용된 공중합체에 관하여, 구름점 압력 변화는 고분자 분자량의 차에 따라서 차이가 큰 것으로 보고되어 있다. Poly(ethylene-co-methylacrylate) (PEMA)-에틸렌계에 대한 몇몇 연구자들 중 Luft와 Subramanian [9]은 비록 제한된 결과이지만 연구를 수행한 바 있으며, Meilchen등[10, 11]은 1991년에 두용매(프로판과 CDFM)에 대해 제한된 연구이지만 PEMA-용매에 대하여 실험 한 바 있다. 이는 자기회합(self-association) 되어지는 극성성분에 극성/비극성 에틸렌 공중합체의 상거동을 근래에 연구하였다. 최근 들어 에틸렌 내에 용해되는 poly(ethylene-co-acrylic acid)에 대하여 여러 가지 현상들을 구름점 곡선을 1992년에 Luft와 Wind[12]에 의해 보고한 바 있다. Otocka와 Kwei[13]은 PEAA의 골격내에서 반복단위의 아크릭 애시드 이량체화 반응의 엔탈피가 약 11.5 kcal/mol(이량체)인 것으로 나타났다. 또한 Kihira와 Yamamura[14]는 poly(ethylene methacrylate-co-acrylic acid)내의 아크릭 애시드 반복단위의 이량체화 반응 엔탈피는 10.5~11.4 kcal/mol 범위를 보고하였다. Earnest와 MacKnight[15, 16]는 poly(ethylene-co-methacrylic acid)의 용해성질에 관한 수소결합과 이온-공집(집합)에 대한 영향을 연구하였고, 공중합체내의 메타아크릭 애시드 반복단위의 수소결합 엔탈피는 10.6 kcal/mol 임을 보고하였다. 공중합체내의 아크릭 및 메타아크릭 애시드 반복단위의 이량체화 반응 에너지의 값은 최근 들어 Buback과 Mahling[17]에 의해 측정되어 뒤받침하고 있다. 그들은 초임계 에틸렌속에 아크릭 애시드와 메타아크릭 애시드의 이량체화 반응에 대한 값이 각각 약 10.6과 11.1 kcal/mol로 보고되었다.

에틸렌 공중합체와 용매간의 상거동에 관한 연구 중 공중합체의 농도, 용매의 양, 및 공중합체의 분자량 효과에 관하여 Lee등[18]은 PEAA 공중합체에 저분자량 탄화수소와 DME를 포함한 용해도 곡선을 보고하였다. 근래에 Byun등[19]은 poly(ethylene-co-butyl acrylate)(PEBA)-에틸렌계에 대하여 상거동을 보고하였다. 이 연구는 분자량에 따른 압력변화와 5.2, 17.0, 25.2, 40.3, 100.0 mol% 부틸 아크레이트량이 포함된 상거동을 250°C, 2,600 bar까지 실험을 수행하여 보고하였으며, 상거동에 대한 모델링으로 섭동이론을 기초로 한 상태방정식인 SAFT(statistical associating fluid theory)를 이용하여 공중합체-용매계간의 상거동을 계산한 결과 우수한 일치치를 보였음을 보고하였다. 또한 초임계 용매와 할로젠류를 포함한 tetrafluoroethylene(TFE)-19.3 mol% hexafluoropropylene(HFP) 공중합체의 혼합물에 관한 상거동 연구를 수행하였다 [20].

고압상평형 중 고분자물질을 이용한 상평형 자료는 극히 드문 것이며, 이는 초임계유체를 이용한 새로운 기술개발을 이해하는 데 중요하다. 최근의 연구동향은 이성분에서 다성분계로 전환하여 실험이 이루어지고 있으며, 임계온도 및 압력이상에서 용매의 조성변화에 의해 연구가 행하여지고 있으며, 다성분계의 상거동에 따른 이론적 예측은 더욱 복잡하고 중요하다. 이에 관한 자료들은 실험이 필수적이라 사료된다[21]. 특히 고분자 열역학에서 중합체-용매 및 공중합체-용매계들에 대하여, 초임계유체를 포함한 고분자분획(fractionation), 고분자의 순도, 고분자 생성 및 공정등에 대해 밀접한 관련이 있으며, 이는 고분자 관련분야를 연구하는 데 중요하다. 본 연구의 목적은 고압에서 에틸렌 공중합체-용매계의 상거동에서 고분자의 극성, 수소결합(hydrogen bonding) 및 용매의 성질에 대한 영향을 이해하기 위함이다. 이러한 목적을 이루기 위해서는 극성 및 비극성 용매에 랜덤한 공중합체들이 극성으로 구성되어지는 용액의 상거동을 실험적으로 연구하는 데 목적이 있다. 따라서 본 연구는 PEVA[9.9 mol%와 17.8 mol% VA]에 용매인 에틸렌, 프

로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐, DME 및 CDFM과의 구름점을 얻기 위해 온도 250°C와 압력 3,000 bar까지 실험할 수 있는 view cell 실험장치를 이용하여 수행하였다. 또한 실험에서 극성물질인 공중합체와 극성/비극성인 용매의 혼합물에 관하여 실험을 통하여 극성 및 수소결합에 따라 상거동의 경향을 이해하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

본 연구에 사용된 PEVA 공중합체는 Polyscience, Inc.의 제품을 그대로 사용하였으며, 용매인 에틸렌, DME 및 CDFM은 Matheson Gas사와 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐은 Linde 사의 제품을 그대로 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압 상거동의 실험장치는 variable-volume view cell을 이용한 정지형 장치이다. 이 장치는 공중합체-용매 혼합물에 대한 구름점자료를 약 3,000 bar 근처까지 실험을 수행하여 얻을 수 있는 장치이다. 본 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타나 있으며, 전체 구성도(하)와 세부적인 view cell(상)을 각각 나타내었다.

먼저 전체구성도(하)를 살펴보면, 혼합물의 압력을 측정하기 위한 압력계이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-108952)는 허용오차가  $\pm 3.5$  bar 범위내이며, 피스톤 뒤쪽의 물에 의해 압력을 조절한다. 압력계이지는 피스톤 뒤쪽에 위치하며, 피스톤이 움직인 것에 대한 측정된 압력과 대기압을 계산하여 압력을 보정(약 1.5 bar)하여 읽는다. View cell의 온도측정은 디지털 멀티미터(Keithley Instruments, Inc., Model 195T, accuracy  $\pm 0.03\%$ )에 연결하여 RTD(platinum resistance thermal : Thermometrics Corp., Class A)를 사용하여 측정하였다. 이때 RTD는 view cell의 열이 잘 전달될 수 있는 표면에 부착하였다. View cell 내부의 혼합물은 사파이어 유리 외부의 반대 위치에 있는 borescope(Olympus Corp., Model F100-024-000-55)에 연결된 카메라를 사용하여 비디오 모니터(Parasonic, Model WV-3240)를 통하여 볼 수 있게 하였다. Fiberoptic 케이블은 고밀도 조명기(Dolan-Jenner Ind., Inc., Model 180)와 view cell내에 투과 빛을 borescope에 전달하기 위해 연결되어 있는 것이다. 공기조(air bath)내에는 view cell을 포함하고 있으며, 원하는 온도를 올리기 위해 열은 공기조내에 강제 공기 대류와 두 개의 열밴드(band heaters)(Rama Corporation, 110V, 600W each)에 의해 얻을 수 있다.

고압 Variable-volume view cell 장치(상)는 외경이 7.0 cm, 내경 1.59 cm, 길이 23 cm이며 사용가능 부피(working volume)는 약 28  $\text{cm}^3$ 으로 구성되어 있으며, 이로부터 구름점을 얻을 수 있다. 피스톤의 길이는 2.54 cm이고, 하나의 O-ring을 끼워 cell내를 움직인다. Cell 내부의 피스톤 위치 조절은 압력조절기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)에 의해 피스톤 부분의 물에 의해 압력을 움직인다. Cell의 앞부분에는 투명한 사파이어 유리(General Ruby and Sapphire Co.; diameter :1.90 cm, thick : 1.90 cm)를 적당히 맞게 끼워 넣는다. 이때 사파이어 유리의 직경 주위에 O-ring과 뒷받침 링(backup ring)을 끼워 넣어 cell내의 혼합물 유출을 막는다.

View cell내의 용액은 셀 외부의 자석에 의해 내부의 자석 막대를 움직임으로 혼합이 이루어진 후 적당한 온도와 압력에서 상평형에 도달시킨다.

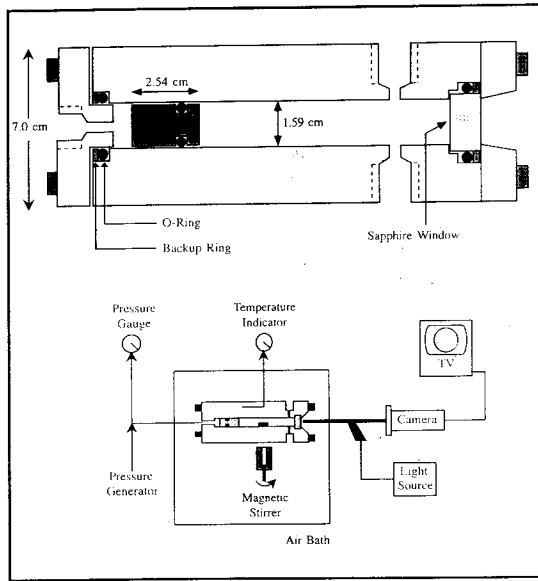


Fig. 1. Schematic diagram of the view cell and experimental apparatus.

2.3. 구름점의 결정과정

먼저 실험을 수행하기 앞서, 고분자 물질을 약 0.3 grams를(허용 오차 :  $\pm 0.002$  g) 저울에 측정하여 view cell내에 넣은 후 장치의 일부를 setting한다. 고온 및 고압에서 view cell내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질(산소등등)이 존재함으로 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러번 purge한다. 특히 용매에 에틸렌과 같은 경우에는 산소 등을 완전 제거시켜야 한다. 만약 실험에 원하는 용매가 선택되면, 그 용매로서 다시 3-4회 정도 purge한 다음 조그만한( $\sim 5$  cc) 고압용기 내에 원하는 용매를 5~7 grams(허용오차 :  $\pm 0.002$  g) 평량하여 view cell내에 넣는다. 하나의 상(1-phase)에 도달하기 위하여 임의의 압력에 일정하게 두고 온도를 적당한 온도까지 계속 증가시키면서 view cell내의 magnetic bar를 서서히 움직여 본다. 만약 고분자의 물질이 서서히 용해되어 원활하게 magnetic bar가 움직여지면 적당한 압력까지 올려 하나의 상으로 만든다. 만약 하나의 상에 도달하였다면 중합체-용매 및 공중합체-용매 혼합물의 온도와 압력을 그대로 두고 상평형에 도달시킨다. 온도가  $200^\circ\text{C}$  이하인 경우  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  범위내에서 오차가 발생하며, 그 이상에서는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  범위의 오차를 나타내었다. 만약 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, Fig. 2에서 보는 바와 같이 그때 임의의 온도에서 구름점에 도달 할 때까지 서서히 압력을 내린다. 구름점은 view cell내의 상황이 흐려서 보이지 않은 순간을 그 점으로 정의된다. 구름점을 얻은 후, 그 용액에 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없다. 반복 실험은 원하는 가장 높은 온도에서부터 구름점의 압력을 결정한다. 이때 하나의 상을 얻은 데 최소한 3회 이상의 반복 실험을 하였다. 얻은 실험결과와 재현성은  $\pm 5$  bar 오차범위 내에서 결정되며, 모든 자료들은 적어도 2개 이상의 데이터를 이용하여 보고의 자료로 이용하였다. (공)중합체는 연구 실험의 모든 조건에서도 안정하다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 7가지 용매에 대한 임계압력, 임계온도, 임계밀도, 편

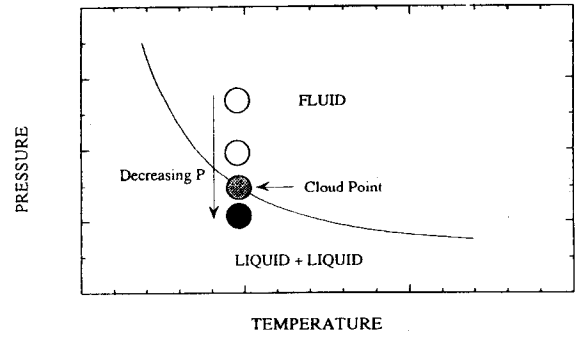


Fig. 2. Schematic depictions of a pressure-temperature cloud-point curve for a (co)polymer-solvent system.

Table 1. Physical and Thermodynamic Properties of the Solvent Used in This Study[22, 23]

Solvent	Critical temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Critical press. (bar)	Critical density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Polarizability ( $10^{25} \text{cm}^3$ )	Dipole moment (D)	Quadrupole moment ( $\text{esu}\text{-cm}^2$ )
ethylene	9.2	50.4	0.217	42.3	0.0	1.5
propane	96.7	42.5	0.217	62.9	0.08	1.2
propylene	91.9	46.2	0.236	62.6	0.37	2.5
n-butane	152.1	38.0	0.228	81.4	$\sim 0.0$	
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	
CDFM	96.2	49.7	0.522	61.5	1.5	

극성(polarizability), 쌍극자모멘트(dipole moment) 및 사극자모멘트(quadrupole moment)의 물리·화학적성질 자료를 나타내었다[22, 23]. 사용된 용매들 중 프로판과 프로필렌은 임계성질과 편극성이 비슷한 값을 가지나 특히 프로필렌은 공중합체내의 비닐 알코올 그룹이 서로 상호작용하는 쌍극자모멘트와 사극자모멘트의 값을 지니고 있다. 부탄과 1-부텐의 임계값과 편극성은 거의 비슷한 값을 갖이나 1-부텐의 경우 쌍극자모멘트와 사극자모멘트의 값을 지니고 있다. 에틸렌, 프로판 및 부탄의 용매는 쌍극자모멘트를 갖고 있지 않으며, 쌍극자모멘트와 사극자모멘트를 갖는 프로필렌과 1-부텐은 비닐 알코올 반복단위와 서로 상호작용 효과를 가진다. DME는 공중합체내의 비닐 알코올 반복단위와 함께 수소결합을 공유하며, CDFM은 DME에 비해 쌍극자모멘트의 값이 약간 큼에도 불구하고 공중합체와의 반응에서 고온, 고압에서 상거동을 나타내었다.

3.1. PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체와 저분자량 탄화수소계 상거동

PEVA[9.9 mol% VA]공중합체와 용매인 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐, DME 그리고 CDFM의 이성분계에 대한 구름점을 온도  $230^\circ\text{C}$ 와 압력 1,800 bar 이하에서 나타냈다. 이에 관한 상거동 자료는 Fig. 3에 나타내었다. PEVA(9.9 mol% VA)의 양은 약 5.0 wt%로 일정량을 칭량하여 셀(cell)내에 공급하고 각 용매에 대하여 실험을 수행하였다. 먼저, PEVA(9.9 mol% VA)-CDFM계는 압력  $\sim 1,500$  bar와 온도  $\sim 230^\circ\text{C}$ 이하에서 상거동 현상이 나타났으며, 이는 다른 용매들에 비해 반응성이 강한CDFM의 쌍극자모멘트(1.4 D)가 큰 값을 가지고 있음에도 불구하고 높은 압력에서 구름점이 나타났다. 이러한 현상은 PEVA(9.9 mol% VA)공중합체가 자기회합그룹(self-associating groups)인 수소결합 반복단위(hydrogen bonding repeat unit)를 포함하고 있으며, 또한 CDFM

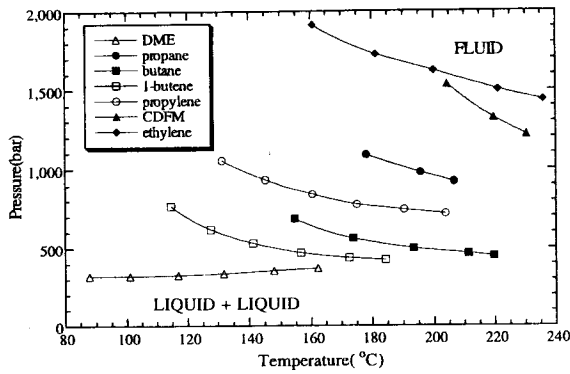


Fig. 3. The cloud-point behavior of PEVA(9.9 mol% VA) dissolved in seven solvents. The polymer concentration is ~5 wt%.

의 용매가 양성자를 줌(proton donor)으로서 나타나는 현상이라 생각된다. 반대로 극성이며, 비자기화합그룹인 poly(ethylene-co-methyl acrylate) 공중합체와 CDFM과의 상거동[10]은 낮은 온도와 압력(약 500 bar 이하)에서 나타난 것으로 보고되어 있다. 이러한 현상은 비자기화합이므로 오히려 다른 용매에 비해 낮은 압력과 온도를 나타냄을 알 수 있다.

에틸렌, 프로필렌 그리고 1-부텐과의 구름점은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 상거동 현상이 에틸렌, 프로필렌 그리고 1-부텐 순으로 온도와 압력이 점점 낮아짐을 알 수 있었다. 각각에 대한 구름점을 살펴보면, 에틸렌은 235°C와 압력 ~1,800 bar 이하에서 상거동이 나타났고, 프로필렌은 210°C와 압력 ~1,000 bar 이하에서 보였으며, 1-부텐은 온도 180°C와 ~750 bar 이하에서 나타났다. 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 편극성과 쌍극자 모멘트값의 현저한 차이에 의해 나타난 현상이라 사려된다. 특히 에틸렌의 경우 가장 높은 압력과 온도에서 상거동 현상이 표시되었는데, 이러한 현상은 유사한 공중합체 성질을 갖는 poly(ethylene-co-acrylic acid)공중합체 및 poly(ethylene-co-methacrylic acid)공중합체와 에틸렌과의 상거동곡선과 본 연구에서 수행한 실험결과와의 비교한 결과를 이미 보고한 바 있다[24]. 이 보고에 의하면 동일한 온도와 압력에서 비슷한 상거동을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 결과는 에틸렌의 쌍극자 모멘트(0.0 D)가 다른 알켄 종류들의 쌍극자 모멘트 값에 비해 비반응성이므로 나타난 현상이라 사려된다.

PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체-프로판계와 PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체-부탄계에 대한 상거동은 연구로부터 두 계에 대한 상거동의 압력차이는 ~500 bar로 나타났으며, PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체-프로판계의 상거동곡선은 온도 210°C와 압력 ~1,050 bar 이하에서 보였으며, 그 곡선의 기울기는 -5.9 (bar/°C)으로 나타났다. PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체-부탄은 온도 220°C와 압력 ~670 bar 이하에서 상거동이 보였으며, 이때 나타난 곡선 기울기는 약 -1.8 (bar/°C)에서 -4.9 (bar/°C) 범위에서 보였다. 무극성 용매인 프로판과 부탄과의 PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체와의 압력차는 여러 가지 현상들에 의하여 설명이 가능하다. 이러한 현상들 중에서 쌍극자모멘트에 의해서는 거의 상호작용이 없으나 편극성의 경우 Table 1에서 보는 바와 같이 프로판이  $62.9 \times 10^{-25}$  (cm)이며, 부탄은  $81.4 \times 10^{-25}$  (cm)으로서 두 용매의 값이 현저한 차이를 나타내며, 또한 이들 두 계의 임계온도 및 임계압력의 차이에 의해서 나타난 현상이라 판단된다.

이상에서 보는 바와 같이 PEVA(9.9 mol% VA)공중합체에 대해 용매인 알칸과 알켄을 비교해 보면 알칸보다 알켄의 종류들이 용해가 더 잘 일어남을 알 수 있는데, 이런 현상들은 고분자-고분자와 고분자-용매 그리고 용매-용매간의 결합력을 좌우하는 용매의

입체물성치, 편극성, 쌍극자모멘트 및 사극자모멘트에 의해 현저한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 또한 수소결합을 가지며, 비슷한 농도범위에서 PEVA(14.7 wt% VA)공중합체와 poly(ethylene-co-acrylic acid)공중합체[18]를 용매인 알칸류와 알켄류의 혼합물에 대한 상거동을 서로 비교한 결과 용매들이 PEVA(9.9 mol% VA)공중합체에 더 잘 용해됨을 알았다. 이러한 현상은 poly(ethylene-co-acrylic acid)보다 PEVA(9.9 mol% VA)가 약한 알코올-알코올 상호작용과 알코올그룹내의 입체장애에 의해 나타난 현상이라 판단된다.

PEVA(9.9 mol% VA)공중합체-DME계는 온도 160°C 이하와 압력 ~340 bar 근처에서 상거동을 나타냈다. 이 곡선의 기울기는 0.2 (bar/°C)에서 1.1 (bar/°C) 범위에서 나타났다. 이러한 상거동은 PEVA(9.9 mol% VA)공중합체내의 VA그룹과 DME간의 강한 수소결합에 의하여 나타난 상거동으로서 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄 그리고 1-부텐의 용매들 보다 월등히 낮은 압력에서 나타났다. 이는 다른 용매들에 비해 DME의 쌍극자모멘트가 큼으로서 PEVA(9.9 mol% VA)와의 수소결합을 동반하기 때문이다. 또한 이미 보고된 자료에 의하면, DME는 알칸과 알켄류 용매들에 비해 편극성 ( $52.2 \times 10^{-25}$  cm)이 비교적 작으며, 쌍극자모멘트 큼으로서 반응성이 좋은 것으로 보고되어 있으므로, 본 연구에서도 이미 보고된 자료와 비슷한 결과를 얻었다. 따라서 본 실험에서 사용된 DME는 다른 용매들에 비해 용매로서의 선택성이 우수함을 알 수 있다.

### 3.2. PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체에 대한 농도의 영향

Fig. 4에서 보는 바와 같이 PEVA(9.9 mol% VA)공중합체와 DME의 혼합물에 관한 상거동에서 일정량 DME내에 공중합체 농도의 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 1.4~20.7 wt% 농도범위에서 나타내었다. 이때 상거동 온도는 약 160°C와 압력 ~380 bar 이하에서 나타났으며, 온도가 160°C에서 80°C로 낮아짐에 따라 압력이 감소하고, 이런 현상은 PEVA(9.9 mol% VA)-DME계의 회합 증가와 VA이량체 및 극성 DME-DME 상호작용이 강하기 때문이며, 또한 공중합체내에 VA반복단위에 DME분자가 쉽게 이동하여 접근함으로써 DME내에 PEVA(9.9 mol% VA)의 용해도가 증가함을 알 수 있다. 구름점 곡선에서 압력이 감소하다 ~80°C에서 압력이 서서히 증가함을 알 수 있었으며, ~80°C 이상의 온도에서는 양의 기울기를 보인 반면 ~80°C 이하에서는 음의 기울기를 보임을 알 수 있었다. ~80°C 이하의 압력에서 약간 증가한 이유는 온도가 감소함에 따라 반응성이 좋은 극성 DME-DME 상호작용이 증가하기 때문이다. 또한 PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체의 농도가 2.43 wt%에서 20.7 wt%로 증가 할수록 압력은 340 bar에서 275 bar로 낮아짐을 알 수 있고, 공중합체 농도가 2.43 wt%에서는 325~380 bar의 높은 압력을 보였으나, 공중합체 농도가 1.4 wt%로 감소할 때 압력은 반대로 약간 감소함을 알 수 있다. Lee[25]가 연구한 실험결과에서 Poly(ethylene-co-methacrylic acid) 공중합체와 DME와의 압력-온도관계의 상거동과 동일한 경향을 보였다. 따라서 본 연구에서 실험한 PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체와 DME의 상거동도 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다.

PEVA(9.9 mol% VA)-DME계의 압력-농도(P-x)에 관한 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 PEVA(9.9 mol% VA)-DME계에 관한 상거동 자료를 이용하여 P-x의 관계를 온도 95.2, 120.4 및 145.0°C에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 온도 95.2에서 145.0°C 사이에서 공중합체의 농도를 20.7 wt%에서 2.45 wt%로 감소함에 따라 압력은 ~240 bar에서 ~360 bar까지 증가함을 보였으며, 각 온도에 따른 압력차이는 약 50~150 bar이었다. 특히 Fig. 4에서 보는 바와 같이 농도가 2.45 wt%에서 1.4 wt% 사이에서 온도가 ~120°C 이상일 때 오히려 압력이 감소한 것으로 나타났으며, 이러한 관계

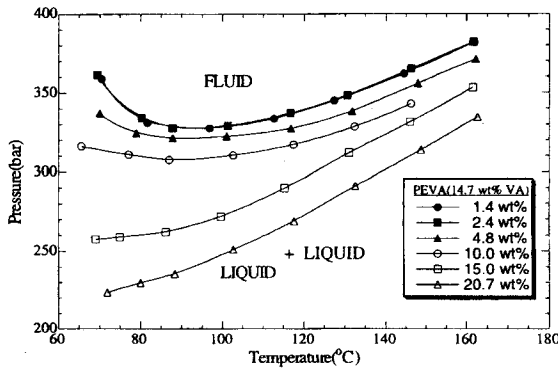


Fig. 4. Effect of the concentration of PEVA(9.9 mol% VA) on the cloud-point curves of PEVA(9.9 mol% VA)-DME system.

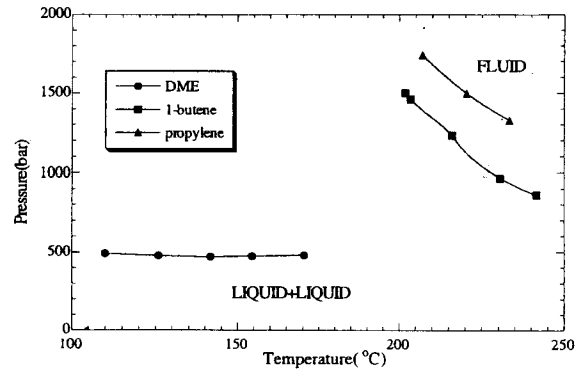


Fig. 6. The cloud-point behavior of PEVA(17.8 mol% VA) dissolved in three solvents. The polymer concentration is ~6 wt%.

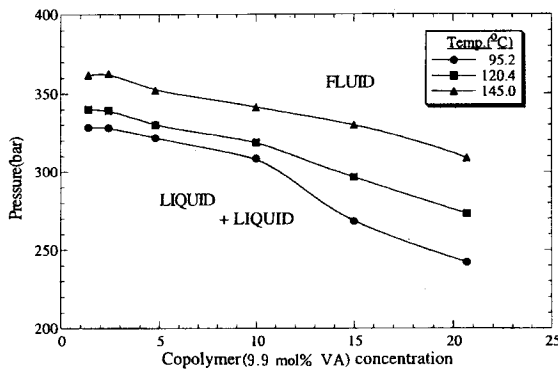


Fig. 5. Pressure changes against the concentration of PEVA(9.9 mol% VA) in DME solvent for three different temperatures of 95.2°C, 120.4°C, and 145.0°C.

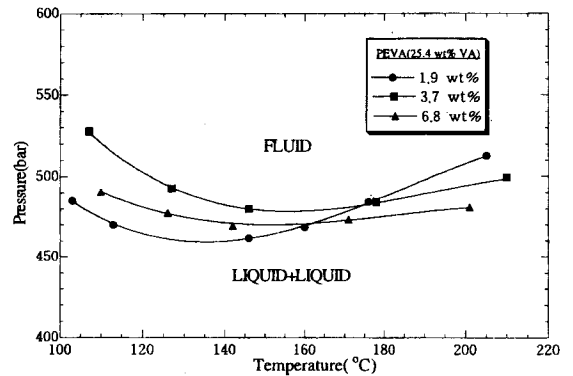


Fig. 7. Effect of the concentration of PEVA(17.8 mol% VA) on the cloud-point curves of PEVA(17.8 mol% VA)-DME system.

는 Fig. 5의 P-x곡선(온도 145°C)에서도 나타났다.

3.3. PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체와 저분자량 탄화수소계 상거동

PEVA(17.8 mol% VA)와 용매인 프로필렌, 1-부텐 및 DME의 상거동은 온도 245°C와 압력 1,700 bar 이하에서 나타났다. 또한 PEVA(17.8 mol% VA)와 용매인 에틸렌, 프로판, 부탄 그리고 CDFM은 온도 250°C와 압력 2,500 bar에서 용해되지 않았다. PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체의 양은 ~6 wt%로 일정하게 하고 각 용매와의 상거동 실험을 수행하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체와 프로필렌 및 1-부텐계간의 압력-온도(P-T)관계는 구름점이 각각 온도 245°C와 240°C 이하 및 압력 1,700 bar와 1,500 bar 이하에서 나타났다. 두 용매에 대한 각 계의 상거동 압력차는 ~340 bar이었으며, 이러한 압력차는 쌍극자 모멘트의 경우, 프로필렌 0.37(D) 및 1-부텐 0.4(D)와 편극성의 경우 프로필렌  $62.4 \times 10^{-25} \text{ (cm}^2\text{)}$  및 1-부텐  $82.4 \times 10^{-25} \text{ (cm}^2\text{)}$ 의 현저한 차이에 의해 나타난 것으로 사려된다. 또한 이 두 곡선은 음의 기울기를 가지며, 고온 및 고압에서 용해됨을 보였다. PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체-프로필렌 및 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체-프로필렌계의 압력차와 PEVA(9.9 mol% VA) 공중합체-1-부텐계 및 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체-1-부텐계의 압력차를 비교하면, 구름점은 각각 ~400 bar 이상의 차이를 보였다. 이러한 현상은 비닐 알코올(VA)의 물분율 차이에 밀접한 관

련이 있으며, 이는 반복 비닐 알코올의 양이 증가하면 자기회합(수소결합)이 강하므로 나타나는 현상이라 생각된다. 또한 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체-DME계의 상거동은 온도 110~170°C 범위와 압력 480 bar 근처에서 압력변화가 거의 없음을 알 수 있었다. PEVA(9.9 mol% VA)공중합체-DME와 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체-DME계에 대한 상거동을 비교하면 ~140 bar 차이를 나타내었다. 이런 현상은 극성이 강한 DME와 극성 물질인 PEVA 공중합체와의 강한 반응과 물분율의 차이에 의해 나타난 현상이라 생각된다. 따라서 알칸, 알켄류 및 CDFM의 용매들 보다 오히려 DME가 더욱 PEVA공중합체에 잘 용해되는 용매임을 확인할 수 있다.

3.4. PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체에 대한 농도의 영향

일정량 DME내에 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체를 포함한 혼합물에서 공중합체의 농도 변화에 따른 압력-온도관계 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 이때 PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체의 농도 범위는 1.9~6.8 wt%이며, 온도 100~210°C와 압력 460~530 bar 범위에서 나타났다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 온도가 210°C에서 140°C로 감소함에 따라 압력도 서서히 감소함을 알 수 있고, 약 14°C 이하의 온도에서는 감소한 압력이 오히려 서서히 증가함을 나타내었다. PEVA(17.8 mol% VA) 공중합체-DME계의 상거동에서 공중합체 농도가 1.9 wt%의 곡선이 3.7 wt%와 6.8 wt% 농도를 온도 175°C와 165°C에서 서로 교차함을 알 수 있다. 이러한 현상은 정확히 규명되지는 않았으나 계속 실험을 통하여 관찰, 검토하고자 한다.

## 4. 결 론

본 연구는 공중합체인 PEVA(9.9 mol%와 17.8 mol% VA)에 용매인 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 1-부텐, 디메틸 에테르(DME) 및 클로로디플루오메탄(CDFM)와의 구름점을 얻기 위해 온도 230 °C와 압력 1,800 bar 이하에서 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하여 수행하였다.

PEVA(9.9 mol% VA)-DME계의 P-T곡선 관계는 PEVA(9.9 mol% VA)의 농도를 1.4~20.0 wt%에 걸쳐 나타내었고, PEVA(17.8 mol% VA)-DME계의 압력-온도에 따른 상거동은 PEVA(17.8 mol% VA) 농도를 1.9~6.8 wt%에 걸쳐 나타내었다. PEVA(9.9 mol% VA)-DME계에 대해 P-x의 관계를 온도 95.2, 120.4 및 145.0 °C에서 나타내었고, PEVA(17.8 mol% VA)-DME계는 압력-온도 곡선내에 약 165 °C에서 중합체의 농도에 따른 곡선이 서로 교차하므로 압력과 온도 관계를 둘로 나누어 나타내었다. PEVA(9.9 mol%와 17.8 mol% VA) 공중합체와 알칸과 알켄류 용매에 대하여 서로 비교하면 알칸이 알켄류 보다 더 높은 구름점을 나타내었고, 알칸과 알켄류에 대해 두 공중합체를 비교하면 분자량이 높은 중합체가 수소결합에 의해 더 높은 압력을 나타냄을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- R. L. Boysen, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [Olefin Polymers (High Pressure Polyethylene)", ed. by M. Grayson, p. 401, Johns Wiley & Sons, New York (1981).
- S. J. Chen, I. G. Economou, and M. Radosz, *Macromolecules*, **25**, 4987 (1992).
- S. J. Chen, I. G. Economou, and M. Radosz, *Fluid Phase Equil.*, **83**, 391 (1993).
- S. J. Chen, and M. Radosz, *Macromolecules*, **25**, 3089 (1992).
- C. J. Gregg, S. J. Chen, F. P. Stein, and M. Radosz, *Fluid Phase Equil.*, **83**, 375 (1993).
- M. T. Ratzsch, P. Wagner, C. Wohlfarth, and D. Heise, *Acta Polymerica.*, **33**, 463 (1982).
- M. T. Ratzsch, R. Findeison, and V. S. Sernow, *Z. Phys. Chemie.*, **261**, 995 (1980).
- M. T. Ratzsch, P. Wagner, C. Wohlfarth, and S. Gleditsch, *Acta Polymerica.*, **34**, 340 (1983).
- G. Luft and N. S. Subramanian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 750 (1987).
- M. A. Meilchen, B. M. Hasch, and M. A. McHugh, *Macromolecules*, **24**, 4874 (1991).
- B. M. Hasch, M. A. Meilchen, S. H. Lee, and M. A. McHugh, *J. Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed.*, **30**, 1365 (1992).
- G. Luft and R. W. Wind, *Chem. Ing. Tech.*, **64**, 1114 (1992).
- E. P. Otocka and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **1**, 244 (1968).
- Y. Kihira and H. Yamamura, *J. Poly. Sci.: Part B*, **24**, 867 (1986).
- T. R. Earnest Jr. and W. J. MacKnight, *J. Poly. Sci.: Poly. Phys. Ed.*, **16**, 143 (1978).
- T. R. Earnest Jr. and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **13**, 844 (1980).
- M. Buback and F. Mahling, *J. Supercritical Fluids*, **8**, 119 (1997).
- S. H. Lee, M. A. LoStracco, B. M. Hasch, and M. A. McHugh, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4055 (1994).
- H. S. Byun, B. M. Hasch, M. A. McHugh, F. Mahling, M. Busch, and M. Buback, *Macromolecules*, **26**, 1625 (1996).
- C. Mertdogan, H. S. Byun, M. A. McHugh, and W. Tuminello, *Macromolecules*, **29**, 6548 (1996).
- E. Kirom, "Supercritical Fluids", p. 541, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994).
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hills Inc., New York (1987).
- R. L. David, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 73rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL (1992).
- B. M. Hasch, H. S. Byun, S. H. Lee, M. A. McHugh, J. W. Paul and P. Hatch, Invited Presentation of Dupont Tech. Conference, October, Dupont Co., Houston (1994).
- S. H. Lee, "Cosolvent and Molecular Weight Effects on Acid Copolymer Mixtures", Ph. D. Thesis, The Johns Hopkins University (1995).