

## Poly(n-Butyl Methacrylate)에 의한 메탄가스의 용해도

김진환 · 이우태 · 한능원 · S. A. Stern\*

전남대학교 공과대학 화학공학과

\*미국 시라큐스대학교 화학공학과

## Solubility of Methane in Poly(n-Butyl Methacrylate) at Elevated Pressures

Jin-Hwan Kim, Woo-Tai Lee, Neung-Won Han, and S. A. Stern\*

Dept. of Chemical Engineering, Chonnam National University,  
Kwangju 500-757, KOREA

\*Dept. of Chemical Engineering and Materials Science,  
Syracuse University, Syracuse, NY 13244, U.S.A

**요 약 :** Poly(n-butyl methacrylate)(PnBMA)에 의한 메탄가스의 용해도를 35atm의 압력까지 측정하였다. 용해도의 측정은  $-10^{\circ}\text{C}$  에서  $30^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도범위에서 용적법에 의하여 실시하였다. PnBMA에 의한 메탄가스의 용해도는 유리전이온도 이하에서 측정압력에 대하여 비선형으로 나타났으며, dual-mode sorption model로 만족스럽게 해석할 수 있었다. Langmuir capacity constant는 온도가 증가할수록 감소하였으며 유리전이온도 근처에서 영이 되며, 용해도 등온선은 유리전이온도 이상에서는 직선으로 나타났다. Dual-mode sorption parameter의 온도 의존성도 고찰하였다.

**Abstract:** The solubility of methane in poly(n-butyl methacrylate)(PnBMA) was determined at pressures up to 35 atm. These measurements were made by volumetric technique in the temperature range from  $-10$  to  $30^{\circ}\text{C}$ . The solubility was found to be a nonlinear function of the applied pressure and could be satisfactorily described by dual-mode sorption model at temperatures below the glass transition temperature( $T_g$ ) of the polymer. The Langmuir capacity constant decreased with increasing temperature and vanished near the glass transition temperature of PnBMA. The solubility isotherm became linear at temperatures above the glass transition temperature of PnBMA. The temperature dependence of the dual-mode sorption parameters was also discussed.

### 1. 서 론

고분자에 의한 기체의 용해기구(solution mechanism)는 측정온도가 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature),  $T_g$ 보다 높을 때와 낮을 때에 다르게 나타나는데, 이와 같은 현상은 고분자막에 의한 투과기체의 용해도계수나 확산계수 및 투과도계수의 압력 의존성이나 온도 의존성과 밀접한 관계가 있다. 따라서 기체분리용 고분자막의 개발을 위해서

는 고분자에 의한 기체의 용해기구를 이해하는 것이 대단히 중요하다.

고분자의 유리전이온도 이상에서, 즉 고무상 고분자(rubbery polymers)에 의한 기체의 용해도는 보통 대단히 작기 때문에 Henry의 법칙을 따르며, 용해도계수는 압력에 무관하게 일정하다. 그러나 측정온도가  $T_g$ 보다 낮아지면 고분자는 유리상이 되어 기체의 용해기구에 중요한 변화가 관찰된다. 즉 용해도 곡선이 Henry의 법칙에서 벗어나 곡선을 나타내는데, 이

러한 변화는 dual-mode sorption model[1-5]로 만족스럽게 해석되어 왔다. Dual-mode sorption model은 유리상 고분자내에 두 가지의 다른 morphological domain을 가정한다. 그 중 한 영역은 고무상 고분자의 구조와 유사한 relaxed, quasi-liquid 구조를 가지며, 고분자 segment의 이동성(mobility)에 의하여 사슬과 자유부피(free volume)가 평형분포를 나타낸다[6]. 다른 한 영역은 Langmuir 영역이라고 하는데 unrelaxed, rigid chain으로 구성되어 있어 polymer matrix내에 microcavity가 고정 분산되어 있는 영역이다. 이 microcavity는 polymer에 excess free volume을 제공하며 유리상 고분자의 비평형 특성을 나타낸다. 유리상 고분자에서 투과기체의 용해도 계수가 압력에 따라 비선형을 나타내는 것은 이러한 excess free volume에 기인하는 것으로 알려져 있다.

Excess free volume의 크기는 유리전이온도 이상과 이하에서 고분자의 열팽창계수(thermal expansion coefficient)의 차이인  $\Delta\alpha$ 와 밀접한 관계가 있다. Simha와 Boyer[7]는 유리전이가 iso-free volume state라는 가정에 근거하여,  $\Delta\alpha$ 와  $T_g$ 의 곱이 일정한 값을 가지며 응집에너지밀도(cohesive energy density)나 사슬의 강성도(chain stiffness) 및 geometry에 관계없이 많은 고분자에 대하여 그 값이 0.113이 된다고 보고하였다. 그러나 이 관계는  $T_g$ 보다 낮은 온도에서 측쇄전이(side-chain transition)가 일어나는 poly(alkyl methacrylates)계열의 고분자에서는 성립되지 않는 것으로 알려져 있다. Poly(alkyl methacrylates)계열의 고분자는 측쇄의 탄소원자수가 증가할수록 유리전이온도가 크게 감소하지만  $\Delta\alpha$ 의 값은 거의 일정하며, 유리전이온도보다 훨씬 낮은 온도에서도 측쇄운동에 의한 free volume이 생성되어 유리전이온도 이하에서의 열팽창계수  $\alpha_g$ 가 다른 유리상 고분자에 비하여 크기 때문에  $\Delta\alpha$ 의 값이 작은 것으로 알려져 있다[7]. 이와 같이 excess free volume이 다른 유리상 고분자에 비하여 대단히 작은 poly(alkyl methacrylates)계열 고분자에 의한 기체의 용해특성을 조사하는 것은 의의가 있으리라 생각된다.

본 연구에서는 poly(n-butyl methacrylate) (PnBMA)에 의한  $\text{CH}_4$ 가스의 용해도를 30atm의 압력까지 측정하여 dual-mode sorption model의 적용성과 dual-mode sorption parameter들의 온도 의존성을 조사하였다.

## 2. Dual-Mode Sorption Equation

Dual-mode sorption model에 의하면 주어진 온도에서 유리상 고분자에 의한 기체의 용해도 등온선은 다음과 같이 나타낸다.

$$C = C_D + C_H = k_D P + C_H' b P / (1 + b P) \quad (1)$$

여기서  $C_D$ 는 Henry's law mode로 용해된 penetrant population의 용해도를 나타내며,  $C_H$ 는 Langmuir mode, 즉 유리상 고분자 내의 고정된 microcavity에 용해된 population을 나타낸다.  $k_D$ 는 Henry의 법칙 내에서의 용해도계수이며,  $C_H'$ 은 Langmuir capacity constant이고  $b$ 는 Langmuir affinity constant이다. 용해도계수(solubility coefficient)  $S$ 는 Eq.(1)로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = C/P = k_D + C_H' b / (1 + b P) \quad (2)$$

압력이 대단히 낮을 때, 즉  $bP \ll 1$ 이 될 경우 Eq.(1)의 등온선은 다음과 같이 선형으로 나타낼 수 있다.

$$C = (k_D + C_H' b) P = S(0) P \quad (3)$$

반면에 압력이 대단히 높을 때, 즉  $bP \gg 1$ 이 될 경우에는 microcavity가 포화되어 다시 선형이 된다.

$$C = k_D P + C_H' \quad (4)$$

Dual-mode sorption parameter  $k_D$ 와  $b$ 의 온도의존성은 다음과 같이 van't Hoff 형태의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$k_D = k_{D0} \exp(-\Delta H_D / RT) \quad (5)$$

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_b / RT) \quad (6)$$

여기서  $k_{D0}$ 와  $b_0$ 는 상수이며,  $\Delta H_D$ 는 Henry's law mode에 의한 용해열을,  $\Delta H_b$ 는 Langmuir mode에 의한 용해열을 나타낸다.

## 3. 실험

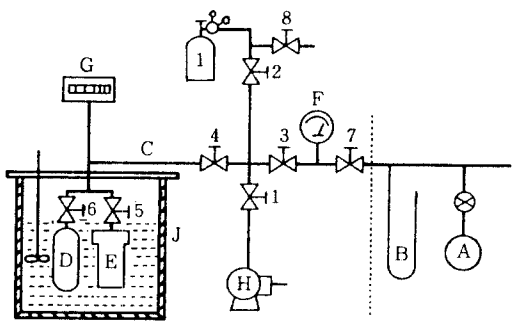
### 3.1. 실험재료

본 연구에 사용한 PnBMA는 Scientific Polymer Products, Inc.(Ontario, NY) 제품으로서 분자량이 100,000 g/mol로서 비극성 무정형 고분자이다. 고분자 bead를 질량비 10%로 acetone에 용해한 후

petri dish에 casting하여 막을 제조하였다. 제조된 막은 대기중에서 건조한 후 분리하여 진공 oven에서 10°C/hr로 승온시켜 130°C까지 가열하고 130°C에서 3일동안 유지하여 잔류용매를 제거하였다. 건조가 끝난 후 막을 oven에서 꺼내어 실온으로 급냉(quenching)시켰다. 제조된 PnBMA막의 밀도는 25°C에서 density gradient column으로 측정하여 1.0462g/cm<sup>3</sup>을 얻었다. 유리전이온도는 Mettler사의 DSC-30을 사용하여 10°C/min의 승온속도로 측정하였으며 21°C를 얻었다. PnBMA의 제조회사로부터 보고된 본 제품의 밀도와 유리전이온도는 각각 1.055g/cm<sup>3</sup>과 20°C로 본 실험에서 측정된 결과와 잘 일치하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

PnBMA막에 의한 CH<sub>4</sub>가스의 용해도는 일정온도 조건 하에서 용적법(pressure decay method)[8-9]에 의하여 측정하였으며 측정장치는 Fig. 1과 같다. Sorption cell E, gas reservoir D 및 각 valve 사이 tubing C 등의 부피는 glass bulb A를 표준부피로 하여 helium-expansion technique에 의하여 측정하였다. 제조된 PnBMA막을 gas sorption cell E에 넣고 10<sup>-2</sup>torr 이하로 2~3일 동안 진공을 시킨 다음 gas reservoir D에 특정압력으로 미리 저장한 CH<sub>4</sub>가스를 sorption cell에 도입하였다. 이때 sorption cell과 gas reservoir는 같은 온도로 유지하면서, PnBMA막에



A:Glass bulb, B:Mercury manometer, C:Tubing, D:Gas reservoir, E:Sorption cell, F:Vacuum gage, G:Digital pressure gage, H:Vacuum pump, I:Gas tank, J:Constant temperature bath 1-8:Needle valve

Fig. 1. Diagram of solubility measuring apparatus.

의한 CH<sub>4</sub>가스의 용해에 따른 압력의 감소를 평형에 도달될 때까지 측정하였다.

측정온도와 압력에서 고분자에 용해된 기체의 농도 C와 용해도계수 S는 다음 식으로 계산하였다.

$$C = 22,414(N_i - N_f)/V \tag{5}$$

$$S = C/P \tag{6}$$

여기서 N<sub>i</sub>는 gas reservoir에 저장된 기체의 초기 mol수, N<sub>f</sub>는 평형에 도달했을 때 고분자와 접촉하고 있는 기체의 mol수, V는 sorption cell내에 있는 고분자막의 부피, P는 평형압력을 나타내며 C의 단위는 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>polymer이다. Eq.(5)의 N<sub>i</sub>와 N<sub>f</sub>는 modified Benedict-Webb-Rubin 상태방정식 [10]을 사용하여 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

PnBMA에 의한 CH<sub>4</sub>가스의 용해도는 -10, 0, 10, 30°C에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 등온선의 형태로 나타내었다. PnBMA에 의한 CH<sub>4</sub>가스의 용해도는 다른 유리상 고분자에 의한 CH<sub>4</sub>가스의 용해도[11-12]에 비하여 대단히 작았으나, 측정온도가 비슷한 (T<sub>g</sub>-T)에서 같은 poly(alkyl methacrylates) 계열인 poly(ethyl methacrylate) (PEMA)에 의한 CH<sub>4</sub>의 용해도[13]와 비슷하였다. 또한 PnBMA에 의한 CH<sub>4</sub>가스의 용해도는 다른 고분자에 의한 기체의 용해도에서 관찰되는 바와 같이 주어진

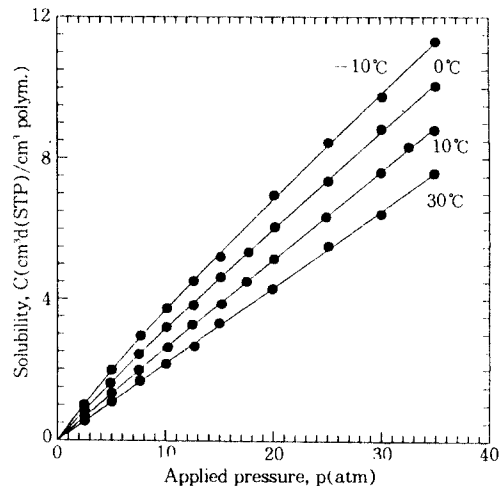


Fig. 2. Solubility isotherms for CH<sub>4</sub> in PnBMA.

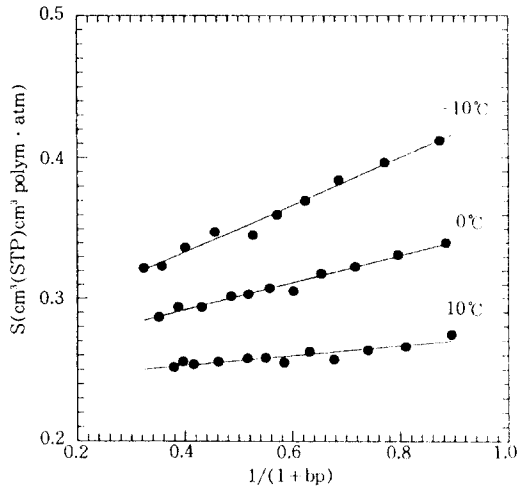


Fig. 3. Solubility coefficient  $S$  vs.  $1/(1+bp)$  for  $\text{CH}_4$  in PnBMA.

Table 1. Dual-mode sorption parameters for  $\text{CH}_4$  in PnBMA

T °C	$k_D$ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{polym}\cdot\text{atm}$	$C_H'$ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{polym}$	$b$ $\text{atm}^{-1}$
-10	0.269	2.72	0.0596
0	0.255	1.76	0.0526
10	0.244	0.55	0.0468
30	0.217	—	—

압력에서 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 용해도 곡선은 유리전이온도 이하에서 모두 곡선의 형태를 나타내었으며, 유리전이온도 이상인 30°C에서는 직선으로 나타났다. 측정된 용해도를 dual-mode sorption 식인 Eq.(1)에 적합하여 비선형회귀법으로 구한 dual-mode sorption parameter의 값들을 Table 1에 수록하였다. Fig. 2에서 실선은 Table 1에 주어진 parameter의 값들을 이용하여 Eq.(1)로부터 계산된 값을 나타낸다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 용해도 등온선은 유리전이온도 이하에서는 dual-mode sorption model과 잘 일치하고 있으며, 유리전이온도 이상에서는 Henry's law에 따르고 있음을 알 수 있다.

고분자에 의한 기체의 용해도가 dual-mode sorption model에 따르는가의 여부는 Eq.(2)에 의하여 더 시험해 볼 수 있다. Eq.(2)에 의하면 용해도계수  $S$ 와  $1/(1+bp)$ 의 관계를 도시하면 기울기가  $C_H'b$ 이고 절편이  $k_D$ 인 직선이 되어야 함을 나타낸다. 이 관계

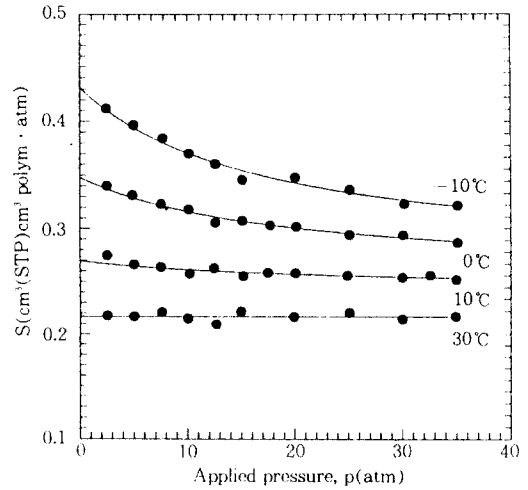


Fig. 4. Solubility coefficient for  $\text{CH}_4$  in PnBMA as a function of pressure.

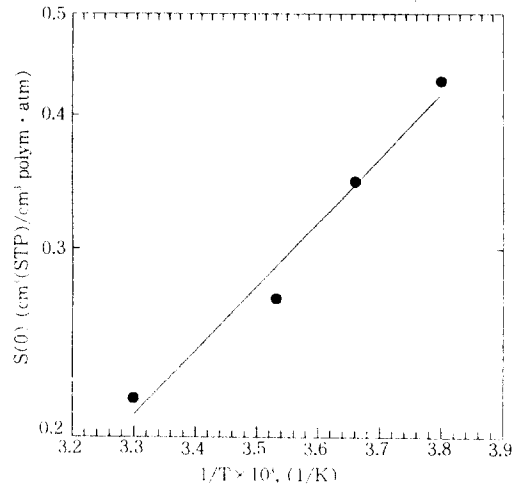


Fig. 5. Temperature dependence of solubility coefficients for  $\text{CH}_4$  in PnBMA.

를 Fig. 3에 도시하였으며 여기서 실선은 Table 1에 주어진 parameter들을 이용한 것으로 실험값들이 Eq.(2)와 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 용해도계수  $S$ 와 압력  $P$ 와의 관계를 나타낸 것이다. 용해도계수는 압력과 온도가 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있으며, 온도가 증가할수록 압력 의존성이 줄어들어 유리전이온도 이상에서는 압력에 무관하게 용해도계수가 일정함을 알 수 있다. Fig. 4에서 압력을 영으로 외삽하여 구한  $S(0)$ 의 온도 의존성을 Fig. 5에 van't Hoff plot의 형태로 나타

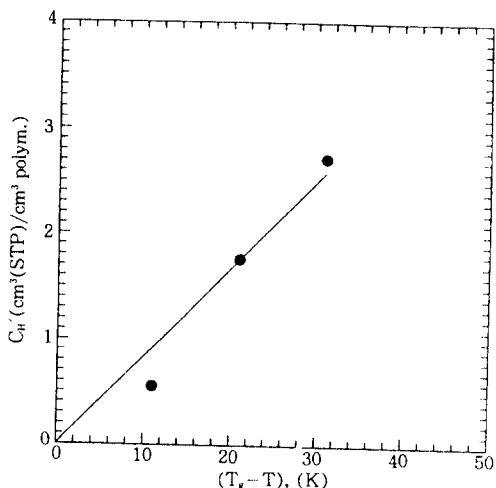


Fig. 6. Langmuir capacity constant vs.  $(T_g - T)$

내었다. 전체 실험온도 범위에서 직선을 보여주고 있으며, 이 직선의 기울기로부터 계산한 용해열은  $\Delta H_s = -2.75$  kcal/g-mol이었다. 이 값은 유리전이온도가 높은 다른 유리상 고분자에 의한  $CH_4$ 의 용해에 있어서 보고된 값[1-2]에 비하여 절대값이 작았다. 이는 PnBMA의 excess free volume이 적어 용해기체와 고분자 사이의 interaction이 작기 때문으로 생각된다. 용해열  $\Delta H_s$ 가 음의 값을 갖는 것은 고분자에 의한 기체의 용해과정이 발열과정임을 의미한다.

주어진 기체-고분자계의 용해도가 유리전이온도 이하에서 dual-mode sorption 거동을 나타내는 정도는 Langmuir domain의 최대 용해용량을 나타내는 Langmuir capacity constant  $C_H'$ 에 의존한다. Koros와 Paul[4]은 Langmuir capacity constant  $C_H'$ 은 다음과 같은 관계식이 성립된다고 제안하였다.

$$C_H' = \Delta\alpha(T_g - T)\rho, \quad (7)$$

여기서  $\Delta\alpha$ 는 유리전이온도 이상과 이하에서 열팽창계수의 차이를 나타내며,  $\rho$ 는 Langmuir 등온선의 포화점에서 기체의 몰밀도를 나타낸다. Eq.(7)은  $C_H'$ 이 평형상태인 고무상 고분자로부터 떨어진 정도, 즉 유리전이온도와 실험온도와의 차이인  $(T_g - T)$ 의 값에 비례함을 나타낸다. 즉, 실험온도  $T$ 가 고분자의 유리전이온도  $T_g$ 에 접근할수록  $(T_g - T)$ 가 영에 접근하기 때문에  $C_H'$ 값이 사라지게 된다. PnBMA에 의한  $CH_4$ 의 용해에 있어서  $C_H'$ 과  $(T_g - T)$ 와의 관계를 Fig.6에 나타내었다. Fig.6에서 PnBMA의 유리전이온도

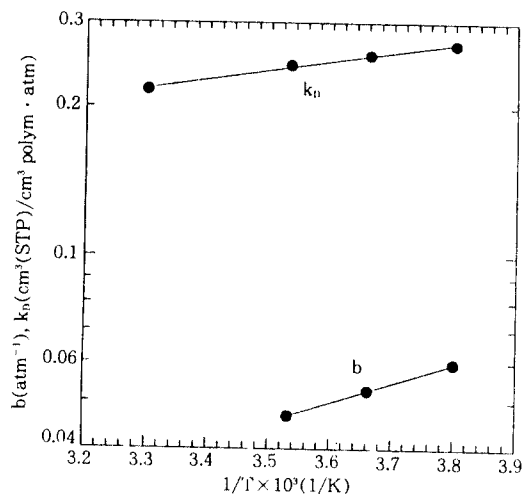


Fig. 7. Temperature dependence of dual-mode sorption parameters.

는  $21^\circ C$ 를 사용하였다. Fig.6에서 관찰되는 바와 같이  $C_H'$ 과  $(T_g - T)$ 의 관계는 실험 오차 범위내에서 원점을 지나는 직선으로 나타낼 수 있었다. 이러한 거동은  $C_H'$ 이 PnBMA의 유리전이온도 근처에서 영이 되어 Langmuir mode에 의한 용해가 나타나지 않음을 나타내며 다른 일반 고분자와 동일한 거동을 보여주었다.

Dual-mode sorption parameter들의 온도 의존성은 고분자에 기체가 용해하는 과정의 활동도를 시험하는 척도로 사용되어 왔다[14]. Dual-mode sorption parameter의 van't Hoff plot를 Fig.7에 나타내었으며, Fig.7로부터 계산한 각 sorption mode에서의 엔탈피 변화는  $\Delta H_b = -0.85$  kcal/mol,  $\Delta H_s = -1.79$  kcal/mol이었으며, PnBMA에 의한  $CH_4$ 의 용해는 Henry's law나 Langmuir population 모두 발열변화를 나타내고 있었다. 일반적으로 고분자에 의한 기체의 용해 과정은 기체의 "condensing", 고분자내 void의 "opening"과 void내로 용해기체의 "inserting"으로 이루어진다. Langmuir mode의 경우는 microvoid가 고분자 matrix내에 이미 존재하고 있기 때문에 "void-opening" 과정이 불필요하여 이 공정에 소요되는 에너지만큼 덜 필요하게 된다. 따라서 Henry's law mode에 비하여 Langmuir mode의 경우 엔탈피 변화가 더 큰 음의 값을 가지게 되며 본 실험 결과와도 일치하였다.

## 5. 결 론

PnBMA에 의한  $\text{CH}_4$ 의 용해도는 유리전이온도가 높은 다른 고분자에 비하여 대단히 작았으나, 등온선은 유리전이온도 이하에서 다른 유리상 고분자에서와 같이 비선형을 나타내었으며 dual-mode sorption model로 잘 나타낼 수 있었다. PnBMA에 의한  $\text{CH}_4$ 의 Langmuir capacity constant는 유리전이온도와 측정온도와의 차이에 비례하며 유리전이온도 근처에서 영이 됨을 확인할 수 있었다. 또한 dual-mode sorption parameter의 온도의존성으로부터 PnBMA에 의한  $\text{CH}_4$ 가스의 용해는 Langmuir mode와 Henry's law mode 모두 발열 과정이었으며 전자가 더 큰 발열변화를 나타내었다.

## REFERENCES

1. A. S. Michaels, W. R. Vieth and J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1(1963).
2. W. R. Vieth, J. M. Howell and J. H. Hsieh, *J. Membrane Sci.*, **1**, 177(1976).
3. W. R. Vieth, P. M. Tam and A. S. Michaels, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 360(1966).
4. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1947(1978).
5. W. J. Koros and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 14(1980).
6. S. A. Stern and H. L. Frisch, *Ann. Revs. Mater. Sci.*, **11**, 523(1981).
7. K. Simha and R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003(1962).
8. S. A. Stern and A. H. Demeringo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 735(1978).
9. V. M. Shah, B. J. Hardy and S. A. Stern, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2033(1986).
10. W. C. Reynolds, "Thermodynamic Properties in Si", Dept. Mech. Eng., Stanford University Press(1979).
11. W. J. Koros, A. H. Chan and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **2**, 165(1977).
12. A. J. Erb and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **8**, 11(1981).
13. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **45**, 167(1989).
14. W. J. Koros, D. R. Paul and G. S. Huvard, *Polymer*, **20**, 956(1979).