

서로 다른 측쇄 구조를 가진 폴리(알킬 메타크릴레이트)계의 저온유동성 향상제 합성

홍진숙 · 김영운[†] · 정근우 · 정수환*

한국화학연구원 그린화학연구단 바이오정밀화학연센터, *경북대학교 화학공학과
(2010년 6월 11일 접수, 2010년 7월 9일 채택)

Synthesis of Poly(alkyl methacrylate)s Containing Various Side Chains for Pour Point Depressants

Jin-Sook Hong, Young-Wun Kim[†], Keun-Wo Chung, and Soo-Hwan Jeong*

Green Chemistry Division, Chemical Biotechnology Research Center, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyung Pook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received June 11, 2010; Accepted July 9, 2010)

디젤연료 및 바이오 디젤을 포함하는 디젤연료는 성분 내에 n-파라핀과 포화 지방산 메틸에스테르가 저온에서 결정화가 이루어져 연료의 저온 특성을 감소시키는 현상이 발생한다. 이러한 문제를 방지하기 위하여 많은 방법들이 알려져 있으며, 그 중에서 알킬 메타크릴레이트계 중합체가 저온유동특성을 향상시키는 첨가제로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 LMA (lauryl methacrylate), SMA (stearyl methacrylate)를 각각 측쇄 구조가 다른 알킬 메타크릴레이트를 사용하여 70 : 30의 몰 비율로 라디칼 공중합체를 합성하였다. 합성된 공중합체의 구조는 ¹H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 분석하였으며, GPC로 분자량을 측정하였다. 이 공중합체를 디젤연료에 500~1000 ppm, 바이오디젤에 5%, 20% 함유한 디젤연료(BD5 및 BD20)에 1000~10000 ppm을 각각 첨가하여 유동점, 구름점 및 저온필터막힘점 등의 저온유동특성을 조사하였다. 저온유동특성을 측정한 결과 BD5에서 SMA를 포함한 공중합체 PSMAmR_{2n}에서 첨가 전 대비 유동점 15 °C, 구름점 6 °C, 저온필터막힘점 10 °C 강하되어 가장 우수한 결과를 나타냈다.

n-Paraffin and saturated fatty acid methyl esters in the diesel and bio-diesel fuel crystallize at low temperature. Many articles have addressed various solutions for the low temperature crystallization problem and one of them is the use of methacrylate copolymers. In this work, we synthesized a series of copolymers in the reaction condition of 70 : 30 molar ratio of lauryl methacrylate (LMA) (or stearyl methacrylate (SMA)) and alkyl methacrylates. The structures of the copolymers were characterized by ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy, and the molecular weight of copolymers were obtained from Gel Permeation Chromatography (GPC) method. The concentrations of additives were 500~1000 ppm and 1000~10000 ppm in diesel fuels and bio-diesel fuel (BD5 and BD20), respectively. The addition of copolymers changes the many properties of fuel such as the pour point (PP), cloud point (CP) and cold filtering plugging point (CFPP). For example, the low temperature properties of the copolymers containing SMA (PSMAmR_{2n}) were excellently improved about 15, 7, and 10 °C for PP, CP and CFPP, respectively.

Keywords: biodiesel, poly(alkyl methacrylate)s, pour point depressant, pour point, CFPP

1. 서 론

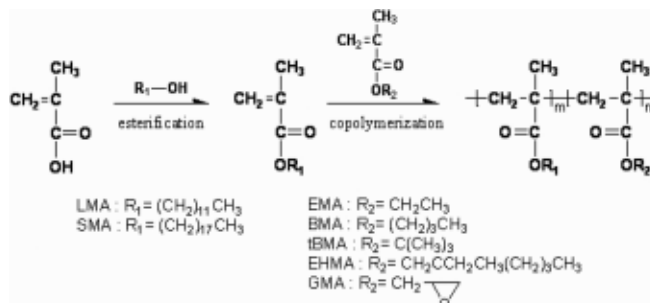
석유자원의 고갈과 원유가격 폭등으로 인해 이를 대체할 수 있는 다양한 연료로 바이오디젤[1,2], 바이오에탄올[3], GTL연료[4]의 개발이 이루어지고 있다. 그 중 바이오디젤은 동물성 지방과 식물성 기름의 주성분인 트리글리세라이드(triglyceride)로부터 다양한 측쇄와 반응조건에서 메탄올과 반응시켜 생산되는 지방산 알킬에스테르 형태로, 기존의 석유디젤과 연료특성이 유사하여 디젤자동차에 직접 또는 일정 비율로 혼합하여 사용되어지고 있다[5]. 또한 바이오디젤의 원료물질

인 다양한 식물들은 광합성을 통해 지구 온난화를 야기시키는 이산화탄소의 흡수로 기존의 디젤연료에 비해 77~79% 정도의 온실가스 저감효과가 있다고 알려져 있다. 이러한 바이오디젤을 함유한 디젤연료는 환경적인 측면에서 유리한 조건을 가지고 있으나 바이오디젤에 함유된 포화 지방산기의 종류에 따라 저온유동특성이 다르며 일반 디젤연료에 비해 저온 특성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이는 디젤연료의 n-파라핀 성분뿐만 아니라 바이오디젤 성분인 녹는점이 높은 포화지방산 메틸에스테르가 저온에서 결정형태로 석출되어 연료의 유동성 감소와 연료필터 막힘 현상을 일으켜 운전 중 연료공급이 되지 않아 시동이 꺼지는 현상을 초래하기 때문이다.

이러한 바이오디젤의 열악한 저온유동특성을 향상시키기 위해 저온

[†] 교신저자 (e-mail: ywkim@pado.kRICT.re.kr)

유동성 향상제를 첨가하거나 다른 유종간의 원료 혼합, 분별증류에 의한 연료의 성분비 조절, 에스테르 화합물의 블렌딩 등의 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 이 중에서 왁스 결정의 크기를 조절하거나 반데르발스 인력 등의 작용으로 왁스 결정의 판상결정 형성과 결정들간의 3차원의 그물구조 형성을 막아 결정핵의 성장과 석출을 저해하여 왁스 결정의 침강을 막아주는 저온유동성 향상제를 첨가하는 방법이 가장 효과적으로 알려져 있다. 대표적으로 사용이 되고 있는 저온유동성 향상제로 Poly(methyl methacrylate)[6], Poly(ethylene-co-vinylacetate)[7], Poly(methacrylate-co-maleic anhydride)[8] 등이 있으며 대부분 극성과 비극성 부분을 갖는 고분자 형태로 이루어져 있다. 이러한 저온유동성 향상제는 일반 디젤연료용으로 개발된 첨가제로 바이오디젤 성분인 포화 지방산 메틸에스테르의 결정 성장과 일반 디젤연료의 n-파라핀 성분의 결정 성장 과정이 다르기 때문에 바이오디젤을 함유한 디젤연료의 저온유동성을 향상시키는데 한계가 있다. 본 연구에서는 디젤연료(초저황경유, ULSD) 및 바이오디젤을 함유한 디젤연료(BD5, BD20)의 저온유동특성을 향상시키기 위해 알킬기 C12, C18의 지방 알코올과 메타크릴산의 에스테르화 반응으로 합성한 측쇄 알킬기가 C12 (lauryl methacrylate, LMA), C18 (stearyl methacrylate, SMA)인 알킬 메타크릴레이트와 서로 다른 측쇄 구조를 가진 알킬 메타크릴레이트계 단량체를 이용하여 공중합체를 합성하였다. 합성된 공중합체를 디젤연료(ULSD)에 500 ppm, 1000 ppm 농도로 첨가하고 바이오디젤이 5% 함유된 디젤연료(BD5)와 20% 함유된 디젤연료(BD20)에는 1000 ppm, 10000 ppm 농도로 첨가하여 유동점(Pour Point, PP), 구름점(Cloud Point, CP) 및 저온필터막힘점(Cold Filtering Plugging Point, CFPP) 등의 저온유동특성을 평가하였다.



Scheme 1. Synthesis of alkyl methacrylates and pour point depressants (PR_mR_{2n}) through esterification and copolymerization.

2.2. 구조 분석

합성된 단량체와 공중합체의 구조는 ¹H-NMR (DPX-300, BRUKER) 과 FT-IR (FTS165, BIO-RAD) 스펙트럼으로 분석하였으며, 공중합체의 분자량은 GPC (Waters2690, Waters)로 분석하였다.

2.3. 저온유동특성 분석

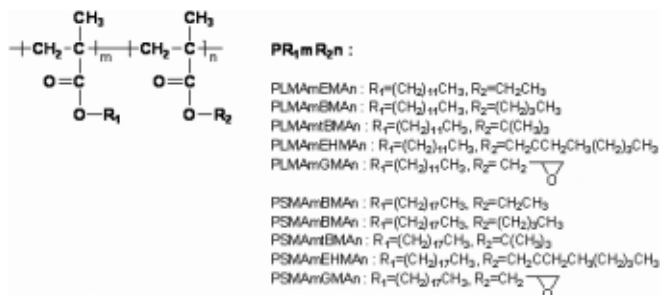
공중합체들의 저온유동특성은 디젤연료(초저황 경유, ULSD)에 500 ppm, 1000 ppm 첨가하고 바이오디젤을 함유한 디젤연료(BD5 및 BD20)에 1000 ppm, 10000 ppm 첨가하여 측정하였다. 유동점(Pour Point, PP) 과 구름점(Cloud Point, CP)은 ASTM D97 표준방법에 의하여 Automated Pour Point & Cloud Point tester (MPP 5Gs, ISL사 제조)를 이용하여 측정하였다. 이는 시료를 용기에 채운 뒤 초기 시료를 가열한 후 규정된 속도로 냉각하여 2.5 °C 간격으로 유동성과 구름성을 측정하여 시료의 저온유동특성이 관찰된 최저 온도를 기록하는 방법으로 측정되었다[9]. 한편 저온필터막힘점(Cold Filtering Plugging Point, CFPP)은 Automated Cold Filtering Plugging Point (FPP 5Gs, ISL사 제조)를 사용하여 ASTM D6371 표준방법에 의하여 측정하였다. 이는 45 mL의 시료를 시험관에 취하여 시료의 온도가 1 °C 내려갈 때 마다 1.96 kPa의 감압 하에서 눈금간격 45 μm의 철망 부착 여과기를 통하여 시료를 빨아올리고, 시료가 여과기를 통과하는 데 걸리는 시간을 측정하여 60 s를 넘었을 때 시료가 여과기를 통과하지 않게 되었을 때의 온도를 기록하는 방법으로 측정되었다[10].

2.4. 알킬 메타크릴레이트 단량체 합성

측쇄 알킬기가 C12인 lauryl methacrylate (LMA)와 C18인 stearyl methacrylate (SMA)를 Scheme 1에서와 같이 메타크릴산과 lauryl alcohol 및 stearyl alcohol의 에스테르화 반응을 행하여 합성하였다.

SMA의 합성과정은 다음과 같다. stearyl alcohol 9.69 mL (0.03 mol) 와 methacrylic acid 3.8 mL (0.045 mol)를 질소로 채워진 250 mL 3구 플라스크에 용매인 톨루엔 150 mL와 함께 첨가한 다음 교반시킨다. 그 후 촉매인 p-toluenesulfonic acid 0.5 g과 중합금지제인 hydroquinone 0.2 g을 첨가하여 125 °C에서 Dean-Stock trap을 사용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 진행하였다. 물이 더 이상 생성 되지 않으면 감압으로 톨루엔을 제거하고 미반응의 methacrylic acid를 에틸아세테이트(EA)와 증류수를 이용하여 제거하였다. 에틸아세테이트에 함유된 미량의 물은 MgSO₄를 이용하여 제거하였고 감압 증류를 통해 SMA 10 g (수율 90%)을 얻었다. LMA 또한 SMA 합성방법과 동일하게 실행 하였고 이렇게 합성된 SMA와 LMA의 구조는 ¹H-NMR (Figure 1) 및 FT-IR 스펙트럼(Figure 2)으로 확인하였다.

LMA : ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) = δ 6.09 (d, 1H), 5.54 (d, 1H), 4.13



2. 실험

2.1. 시약

알킬 메타크릴레이트 단량체 합성에 사용한 stearyl alcohol (TCI, 99%), lauryl alcohol (TCI, 99%), methacrylic acid (Aldrich, 99%)와 촉매 ρ-toluenesulfonic acid (Aldrich, 98.5%), 중합금지제 Hydroquinone (Aldrich, 95%)은 정제 없이 사용하였고, 공중합체 합성에 사용한 개시제로 a,a'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich, 97%)은 ethanol에 용해시킨 후 -15 °C에서 재결정하여 사용하였다. 다음과 같은 측쇄 구조가 다른 알킬 메타크릴레이트계 단량체로 ethyl methacrylate (EMA, Aldrich, 99%), butyl methacrylate (BMA, Aldrich, 99%), tert-butyl methacrylate (t-BMA, Aldrich, 99%), 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA, Aldrich, 98%), glycidyl methacrylate (GMA, Aldrich, 97%)와 용매 톨루엔(J. T. Baker), 그리고 사슬 연쇄 이동제인 1-dodecanethiol (Aldrich, 98%)도 별도의 정제 없이 사용하였다.

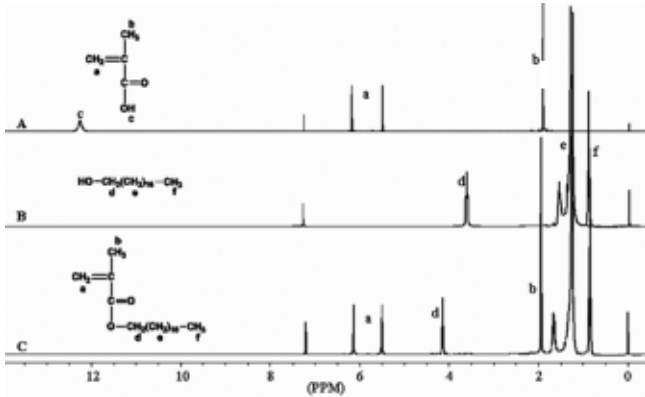


Figure 1. ¹H-NMR spectra of (A) Methacrylic acid (MA), (B) Stearyl alcohol (SA), and (C) Stearyl methacrylate (SMA).

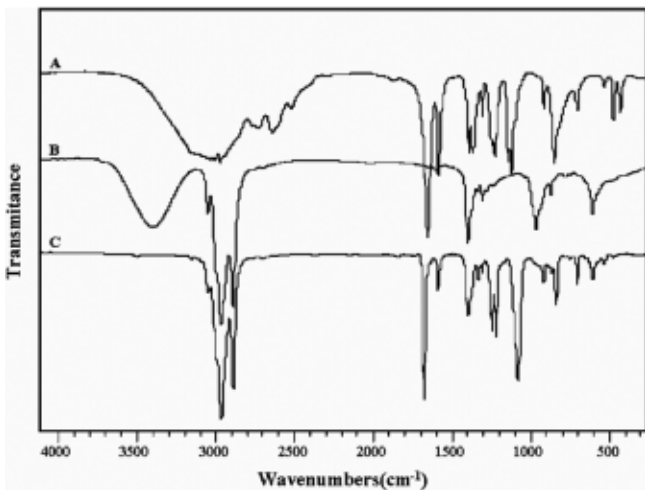


Figure 2. FT-IR spectra of (A) Methacrylic acid (MA), (B) Stearyl alcohol (SA), and (C) Stearyl methacrylate (SMA).

(t, 2H), 1.94 (d, 3H), 1.25 (bs, 20H), 0.88 (t, 3H). FT-IR ν (cm⁻¹) = 1722 (methacrylate C=O), 1639 (vinyl C=C), 1321, 1297, 1165 (ester -CO-O-), 2855, 2926 (methacrylate C-H).

SMA : ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) = δ 6.09 (d, 1H), 5.54 (d, 1H), 4.13 (t, 2H), 1.94 (d, 3H), 1.26 (bs, 32H), 0.87 (t, 3H). FT-IR ν (cm⁻¹) = 1722 (methacrylate C=O), 1639 (vinyl C=C), 1321, 1297, 1165 (ester -CO-O-), 2854, 2925 (methacrylate C-H).

2.5. 폴리(알킬 메타크릴레이트) 공중합체 합성

긴 측쇄 알킬기를 가진 LMA와 SMA의 알킬 메타크릴레이트와 서로 다른 측쇄 구조를 가진 알킬 메타크릴레이트계 단량체를 이용하여 공중합체를 Scheme 1에서와 같이 합성하였다.

대표적으로 폴리(스테아릴 메타크릴레이트-co-글리시딜 메타크릴레이트)의 공중합체(PSMA7GMA3) 합성과정은 다음과 같다. 100 mL schlenk 플라스크에 라디칼 개시제인 AIBN을 0.5 wt% 넣고 감압 하에 수분을 제거 한 다음 질소로 충전한 후 톨루엔 용매를 질소 하에 주입하여 개시제가 완전히 용해 될 때까지 교반한다. 단량체인 SMA와 GMA의 몰 비율을 70 : 30으로 계산하여 플라스크 속에 주입하고 분자량 조절을 위해 사슬 연쇄 이동제로 1-dodecanethiol 0.5 wt%를 넣고 freeze-thaw를 3회 정도 실시하여 플라스크 속의 산소 및 수분을

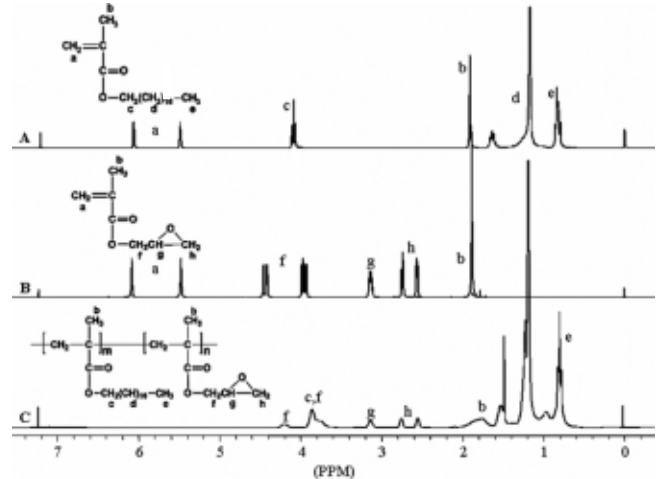


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (A) Stearyl methacrylate (SMA), (B) Glycidyl methacrylate (GMA), and (C) Poly(stearyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) (PSMA7GMA3).

제거하였다. 그 후 60 °C에서 21 h 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후에는 소량의 THF 용매로 생성물을 용해시킨 다음 과량의 메탄올에 침전시켜 얻은 후 40 °C의 진공 오븐에 넣고 24 h 동안 건조시켜 PSMA7GMA3 공중합체 4.73 g을 얻었다. 이와 같은 방법으로 PR₁mR₂n 공중합체들을 합성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리(알킬 메타크릴레이트) 공중합체 합성

공중합체에 사용된 단량체로 측쇄 알킬기 C12, C18를 가진 LMA와 SMA는 에스테르화 반응과정을 통해 합성하였으며 ¹H-NMR 스펙트럼 (Figure 1) 및 FT-IR 스펙트럼 (Figure 2)으로부터 구조를 확인하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 Methacrylic acid (MAA)의 OH에 기인한 δ 12.2 ppm의 피크가 사라지고 MAA의 비닐기에 기인한 δ 6.09 ppm, δ 5.54 ppm 피크(CH₂=C)가 생성물 Stearyl methacrylate (SMA)에 그대로 나타났고, Stearyl alcohol(SA)의 δ 3.00 ppm 피크(-CH₂-OH)가 생성된 SMA 피크에서 δ 4.15 ppm 피크(-COOCH₂-)로 deshield되어 나타났다. 또한 FT-IR 스펙트럼에서 수산화기와 카르복실산에 기인한 3400~2800 cm⁻¹의 피크가 사라지고 생성물 SMA의 카르보닐기에 기인한 1724 cm⁻¹ 피크로부터 원하는 구조의 생성물이 얻어졌음을 확인하였다.

에스테르화 반응으로 합성된 LMA 및 SMA 단량체와 서로 다른 측쇄 구조를 가진 알킬 메타크릴레이트계 단량체의 몰 비율을 70 : 30으로 하여 공중합체를 합성하였다. ¹H-NMR 스펙트럼 (Figure 3)으로부터 SMA와 GMA의 비닐기에 기인한 δ 6.09 ppm, δ 5.54 ppm 피크(CH₂=C)가 사라지고 중합반응에 의해 생성되는 aliphatic 프로톤의 피크(δ 1.26 ppm)가 증가하는 것으로부터 중합체가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 SMA의 -COOCH₂-에 기인한 δ 3.8~4.2 ppm 피크는 δ 4.1~3.87 ppm로 약간 shield되어 관찰되었고 GMA의 에폭시에 기인한 δ 3.2 ppm과 δ 2.4~2.8 ppm 피크도 역시 그대로 관찰되었다. 이러한 ¹H-NMR 스펙트럼 분석을 통하여 원하는 구조의 공중합체가 합성된 것을 확인할 수 있었다. ¹H-NMR의 분석 결과를 이용하여 PR₁mR₂n 공중합체의 조성과 분자량을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 PSMA7EHMA3와 PSMA7GMA3의 공

Table 1. Result of ¹H-NMR and GPC of Synthetic Copolymers.

Copolymers	Reactant feed, mol%		Product composition ^a , mol%		GPC		
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	Mn ($\times 10^4$)	Mw ($\times 10^4$)	PD
PSMA7EMA3	70	30	-	-	2.3	4.3	1.85
PSMA7BMA3	70	30	-	-	2.3	4.3	1.86
PSMA7tBMA3	70	30	52.6	47.4	2.6	5.0	1.93
PSMA7EHMA3	70	30	70.6	29.4	2.8	5.8	2.02
PSMA7GMA3	70	30	70.3	29.7	2.5	5.2	2.07
PLMA7EMA3	70	30	-	-	2.4	4.8	1.94
PLMA7BMA3	70	30	-	-	2.4	4.6	1.92
PLMA7tBMA3	70	30	58.8	41.2	2.7	4.9	1.82
PLMA7EHMA3	70	30	45.9	54.1	2.9	5.7	2.00
PLMA7GMA3	70	30	61.3	38.7	2.8	5.6	1.98

^a calculated by ¹H-NMR results.

중합체 내에 SMA의 함량은 주입량 대비 유사하게 함유되었으나 PLMA7EHMA3, PLMA7GMA3 경우엔 주입량 대비 다소 적게 함유된 것으로 분석되었다. 이러한 결과로 SMA가 라디칼에 대한 단량체의 반응성이 LMA에 비해 다소 크다는 것과 측쇄 구조에 따라 라디칼에 대한 단량체의 반응성이 다르다는 것을 확인 할 수 있었다. 공중합체의 분자량과 분자량 분포도(PD)를 Table 1에서 보면 수평균분자량(Mn)은 23000~29000 g/mol이며 무게평균분자량(Mw)은 43000~58000 g/mol, 그리고 분자량 분포도(PD)는 1.8~2.1 범위를 나타내었다.

3.2. 디젤연료(초저황경유, ULSD)에서의 공중합체 저온유동특성 평가

유동점, 구름점 및 저온필터막힘점은 낮은 온도에서 연료의 물리적 특성을 측정하는 주요 분석 항목이다. 온도가 낮아지면 디젤연료 내 어는점이 높은 n-파라핀 왁스 성분의 결정화가 이루어지며 이로 인해 저온유동특성이 현저히 감소하는 경향이 있다[11,12]. 디젤연료의 저온유동특성은 유동점 -2.5 °C, 구름점 2 °C, 저온필터막힘점 0 °C로 순수 디젤연료를 겨울철에 사용하기에는 저온유동특성이 열악함을 알 수 있다. 이를 개선하기 위해 본 연구에서 합성한 폴리(알킬 메타크릴레이트) 공중합체를 디젤연료에 각각 500, 1000 ppm 농도로 첨가하여 저온유동특성을 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 보는 바와 같이 측쇄 알킬기가 C18인 SMA 단량체를 함유한 PSMAR_{2n} 공중합체가 측쇄 알킬기가 C12인 LMA 단량체를 함유한 PLMAR_{2n} 공중합체에 비해 저온유동특성이 더 효과적인 결과를 나타내었다. PSMA7EMA3, PSMA7BMA3, PSMA7tBMA3, PSMA7EHMA3, PSMA7GMA3 공중합체가 1000 ppm 첨가되었을 때 첨가 전 대비 유동점이 약 12.5~17.5 °C 정도 강하된 결과를 나타내었다. 구름점의 경우에도 비슷한 경향을 나타내어 대부분 약 3~4 °C 강하된 결과를 나타내었다. 반면에 PLMA7EMA3, PLMA7BMA3, PLMA7tBMA3, PLMA7EHMA3, PLMA7GMA3 공중합체는 유동점 및 구름점의 저온유동특성 효과가 관찰되지 않았고 오히려 구름점이 높아지는 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 알킬 메타크릴레이트계 공중합체의 측쇄로 도입된 알킬기 길이와 무관하게 어떠한 특정 구조와 디젤연료(ULSD)에 함유된 n-파라핀 왁스 성분과의 상호 작용이 일어나는 것으로 해석 할 수 있다. 또한 저온필터막힘점의 경우에는 PSMAR_{2n} 공중합체와 PLMAR_{2n} 공중합체 모두 1 °C 정도 강하되거나 오히려 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 공중합체의 측쇄 알킬기에 의한 n-

Table 2. Low Temperature Properties^a of ULSD Containing Synthetic Copolymers

Copolymers	Concentration (ppm)	Low temperature properties, °C		
		PP	CP	CFPP
PSMA7EMA3	500	-17.5	-1	1
	1000	-15	-2	-1
PSMA7BMA3	500	-17.5	-1	1
	1000	-17.5	-2	0
PSMA7tBMA3	500	-17.5	-1	1
	1000	-17.5	-2	-1
PSMA7EHMA3	500	-17.5	-1	1
	1000	-17.5	-2	-1
PSMA7GMA3	500	-17.5	-1	1
	1000	-20	-1	0
PLMA7EMA3	500	-2.5	2	0
	1000	-2.5	2	0
PLMA7BMA3	500	-2.5	2	0
	1000	-2.5	2	0
PLMA7tBMA3	500	0	3	0
	1000	-2.5	4	0
PLMA7EHMA3	500	-2.5	3	0
	1000	-2.5	3	0
PLMA7GMA3	500	-2.5	2	0
	1000	-2.5	2	0

^a low temperature properties of ULSD (Pour Point = -2.5 °C, Cloud Point = 2 °C, Cold Filtering Plugging Point = 0 °C).

파라핀 왁스 결정핵의 블록화 및 그물 구조 형태 성장을 저해시키는 효과는 미미한 것으로 해석할 수 있었다. 위 결과로부터 디젤연료(ULSD)에서 PSMA7GMA3 공중합체가 1000 ppm 첨가되었을 때 첨가 전 대비 유동점이 -20 °C, 구름점이 -1 °C로 강하되어 가장 우수한 결과를 나타내었다.

3.3. BD5에서의 공중합체 저온유동특성 평가

보통 디젤연료에 일정비율로 혼합하여 사용하고 있는 바이오디젤은

Table 3. Low Temperature Properties^a of BD5 Containing Copolymers

Copolymers	Concentration (ppm)	Low temperature properties, °C		
		PP	CP	CFPP
PSMA7EMA3	1000	-15	-2	-6
	10000	-15	-5	-10
PSMA7BMA3	1000	-17.5	-2	-6
	10000	-15	-5	-10
PSMA7tBMA3	1000	-17.5	-2	-6
	10000	-15	-6	-10
PSMA7EHMA3	1000	-17.5	-1	-6
	10000	-17.5	-5	-10
PSMA7GMA3	1000	-17.5	-2	-7
	10000	-15	-5	-10
PLMA7EMA3	1000	-2.5	2	0
	10000	-2.5	2	0
PLMA7BMA3	1000	-2.5	2	0
	10000	-2.5	2	0
PLMA7tBMA3	1000	-2.5	2	0
	10000	-2.5	2	0
PLMA7EHMA3	1000	-2.5	2	0
	10000	-2.5	3	0
PLMA7GMA3	1000	-2.5	1	0
	10000	-2.5	2	0

^a low temperature properties of BD5 (Pour Point = -2.5 °C, Cloud Point = 2 °C, Cold Filtering Plugging Point = 0 °C).

유동점, 구름점 및 저온필터막힘점의 저온유동특성이 디젤연료보다 높아 동절기에 디젤연료와 일정비율로 사용되고 있는 실정이다. 이러한 연료는 혼합비율에 따라 바이오디젤이 5%로 함유된 디젤연료(BD5)와 바이오디젤이 20% 함유된 디젤연료(BD20) 등과 같이 구분되어 진다. 우선 바이오디젤이 5% 함유된 디젤연료(BD5)에 PSMAR_{2n}와 PLMAmR_{2n} 공중합체들을 각각 1000, 10000 ppm 농도로 첨가하여 저온유동특성을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 디젤연료(ULSD)에서 나타난 결과의 경향과 비슷하게 측쇄 알킬기가 C18인 SMA 단량체가 함유된 PSMAR_{2n} 공중합체와 측쇄 알킬기가 C12인 LMA 단량체가 함유된 PLMAmR_{2n} 공중합체의 저온유동특성의 결과가 확연한 차이를 나타내었다. PSMA7EMA3, PSMA7-BMA3, PSMA7tBMA3, PSMA7EHMA3, PSMA7GMA3 공중합체를 첨가 하였을 때 첨가 전 대비 유동점은 12.5~15 °C, 구름점은 3~8 °C로 강하된 결과를 나타내었다. 저온필터막힘점의 경우엔 첨가 전 대비 6~10 °C 강하되어 디젤연료(ULSD)에서 보다 뛰어난 효과를 나타내었다. PLMA7EMA3, PLMA7BMA3, PLMA7tBMA3, PLMA7EHMA3, PLMA7GMA3 공중합체는 저온유동특성들의 효과가 거의 관찰되지 않았다. 이러한 결과로 측쇄로 도입된 알킬기 수가 많은 경우 결정핵의 성장을 방해할 수 있는 충분한 입체적인 공간 형성에 효과적인 것으로 판단되었다[13].

3.4. BD20에서의 공중합체 저온유동특성 평가

Table 4에 공중합체를 바이오 디젤 20% 함유한 디젤연료에 각각 1000, 10000 ppm 농도로 첨가한 후 저온유동특성을 관찰하여 그 결과를 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 유동점이 -5 °C인 BD20에 PSMA7EMA3, PSMA7BMA3, PSMA7tBMA3, PSMA7EHMA3,

Table 4. Low Temperature Properties^a of BD20 Containing Copolymers

Copolymers	Concentration (ppm)	Low temperature properties, °C		
		PP	CP	CFPP
PSMA7EMA3	1000	-12.5	-2	-5
	10000	-10	-3	-8
PSMA7BMA3	1000	-12.5	-2	-5
	10000	-10	-3	-8
PSMA7tBMA3	1000	-15	-2	-6
	10000	-12.5	-4	-10
PSMA7EHMA3	1000	-15	-2	-5
	10000	-12.5	-5	-8
PSMA7GMA3	1000	-15	-2	-6
	10000	-12.5	-4	-9
PLMA7EMA3	1000	-5	2	-1
	10000	-5	2	0
PLMA7BMA3	1000	-2.5	1	0
	10000	-2.5	1	0
PLMA7tBMA3	1000	-5	2	0
	10000	-5	2	1
PLMA7EHMA3	1000	-2.5	2	0
	10000	-2.5	1	1
PLMA7GMA3	1000	-5	2	0
	10000	-5	2	0

^a low temperature properties of BD20 (Pour Point = -5 °C, Cloud Point = 2 °C, Cold Filtering Plugging Point = 0 °C).

PSMA7GMA3 공중합체를 1000 ppm 첨가하였을 때 첨가 전 대비 -12.5 °C로 강하되어 10000 ppm 첨가하였을 때보다 더 효과적인 결과를 관찰 할 수 있었다. 즉 PSMAR_{2n} 공중합체의 경우 적은 농도에서 오히려 유동점이 우수한 결과를 나타내었다. 구름점의 경우에는 PSMAR_{2n} 공중합체를 10000 ppm 첨가하였을 때 첨가 전 대비 -5 °C로 강하된 결과를 보여 유동점 결과와 상반되는 결과를 관찰 할 수 있었다. 저온필터막힘점의 경우에는 PSMA7tBMA3 공중합체를 10000 ppm 첨가하였을 때 첨가 전 대비 10 °C 강하되어 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 PLMA7EMA3, PLMA7BMA3, PLMA7t-BMA3, PLMA7EHMA3, PLMA7GMA3 공중합체는 앞의 디젤연료 및 BD5에서와 마찬가지로 저온유동특성의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 측쇄 알킬기가 긴 그룹은 연료 내의 결정핵이 성장하여 격자 대형으로 형성 될 때 결정핵을 알킬기가 삽입하여 반데르발스 인력 등의 작용으로 결정핵 성장을 저해하고 결정핵 크기를 감소시키는 역할을 하는 것으로 판단되었다[14,15].

3.5. 디젤연료(초저황경유, ULSD) 및 바이오디젤을 함유한 디젤연료의 저온유동특성 비교

Figures 4와 5에 PSMAR_{2n} 공중합체가 1000 ppm 첨가된 디젤연료(ULSD)와 BD5, BD20의 유동점과 저온필터막힘점 결과를 나타내었다. Figure 4에서 공중합체의 유동점 강하효과가 모든 연료에서 비슷한 경향을 나타내었다. 한편 Figure 5의 저온필터막힘점의 경우에는 BD5와 BD20에서 공중합체의 강하효과가 디젤연료(ULSD)에서 공중합체의 강하효과 보다 우수함을 알 수 있었다. 또한 바이오디젤을 함유한 디젤연료 BD5와 BD20을 비교해 보았을 때는 거의 비슷한

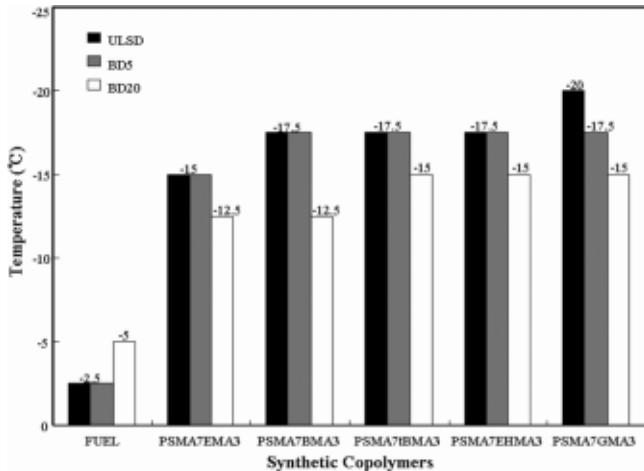


Figure 4. Pour point comparison in ULSD, BD5 and BD20 containing several copolymers (1000 ppm).

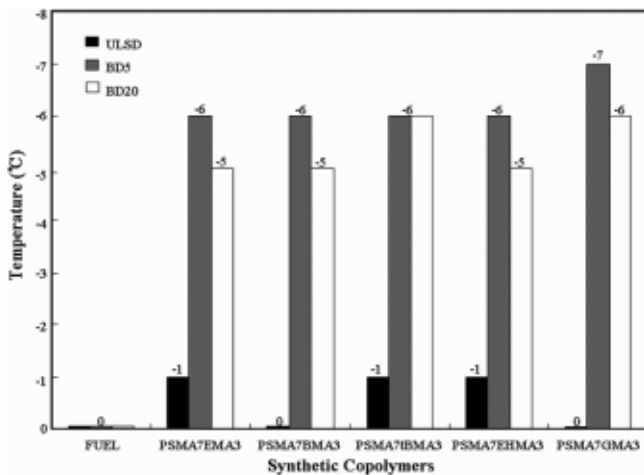


Figure 5. CFPP comparison in ULSD, BD5 and BD20 containing several copolymers (1000 ppm).

양상을 보였지만 BD5에서의 유동점과 저온필터막힘점의 향상이 BD20에서 보다 다소 효과적인 것을 알 수 있었다. 즉 BD5 > BD20 > 디젤연료(ULSD)의 순서로 저온유동특성 강화효과를 볼 수 있었다. 이는 본 연구에서 합성한 공중합체가 바이오디젤 성분 내의 지방산 메틸에스테르가 갖는 비슷한 알킬기를 갖는 구조를 함유하고 있어 디젤연료(ULSD) 성분 내의 파라핀 왁스 결정핵뿐만 아니라 바이오디젤의 지방산 메틸에스테르 결정핵 성장까지 효과적으로 방지할 수 있기 때문에 순수 디젤연료(ULSD) 보다는 바이오디젤을 함유한 디젤연료에서 저온유동특성 향상에 효과적인 것으로 판단되었다.

4. 결 론

화석연료 고갈에 따른 새로운 에너지원 개발은 국가 에너지안보 차원에서 매우 중요한 과제이며, 그 중 바이오디젤은 기존 석유디젤을

대체할 수 있는 친환경적이고 재생 가능한 연료로 호평 받고 있다. 이러한 바이오디젤의 열악한 저온유동성을 향상시키고자 고안해낸 서로 다른 측쇄 구조를 포함한 알킬 메타크릴레이트계 공중합체를 합성하여 디젤연료(ULSD) 및 BD5, BD20에 첨가한 후 저온유동특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 합성한 공중합체의 수평균분자량(Mn)은 $2.3 \sim 2.9 \times 10^4$ g/mol이며 무게평균분자량(Mw)은 $4.3 \sim 5.8 \times 10^4$ g/mol, 그리고 분자량 분포도(PD)는 1.82~2.07의 값을 나타내었다.

2) 연료의 유동점 강화특성은 공중합체의 구조 및 사용 연료(ULSD, BD5 및 BD20)에 따라 차이를 나타내었다. 즉, 측쇄 알킬기가 C18인 SMA 단량체를 함유한 PSMAR_{2n} 공중합체가 측쇄 알킬기가 C12인 LMA 단량체를 함유한 PLMAR_{2n} 공중합체에 비해 더 우수한 특성을 나타내었다. 특히, PSMA7GMA3 공중합체가 가장 우수한 저온유동특성의 강화효과를 나타내었다.

3) 본 연구에서 합성한 공중합체의 저온유동특성은 순수 디젤연료(ULSD) 보다는 바이오디젤을 함유한 디젤연료(BD5, BD20)에서 더 효과적이었다. PSMAR_{2n} 공중합체의 경우, 디젤연료(ULSD)에서는 유동점과 구름점에 대한 강화효과가 나타났지만, BD5와 BD20에서는 유동점, 구름점, 저온필터막힘점의 저온유동특성에 효과적으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Y. K. Lim, S. C. Shin, E. S. Yim, and H. O. Song, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 137 (2008).
2. Y. K. Hong and W. H. Hong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 424 (2007).
3. M. Balat, H. Balat, and C. Oz, *Energy Combust. Sci.*, **34**, 551 (2008).
4. M. Cohron, H. Zhao, H. Liu, and W. Pan, *Energy Fuels*, **22**, 1720 (2008).
5. N. U. Sorian Jr, R. Venditii, and D. S. Argyropoulos, *Fuel*, **88**, 560 (2009).
6. A. Soldi, R. S. Oliveira, V. Barbosa, and A. F. Ce'sar-Oliveira, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3671 (2007).
7. E. Marie, Y. Chevalier, F. Eydoux, L. Germaud, and P. Flores, *J. Colloid Interface Sci.*, **290**, 406 (2005).
8. Y. Song, T. Ren, X. Fub, and X. Xu, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 641 (2005).
9. American Society for testing and Materials, ASTM designation, D97-05 Philadelphia (2005).
10. American Society for testing and Materials, ASTM designation, D6371-05, Philadelphia (2005).
11. U. Nester, J. Soriano, P. M. Veronica, and M. Matsumura, *Fuel*, **85**, 25 (2006).
12. W. A. Affens, J. M. Hall, and R. N. Hazlett, *Fuel*, **63**, 543 (1984).
13. V. A. Adewusi, *Petrol. Sci. Technol.*, **16**, 953 (1998).
14. G. A. Holder and J. Winker, *J. Inst. Pet.*, **51**, 243 (1965).
15. Y. Song, T. Ren, X. Fu, and X. Xu, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 641 (2005).