

## 초임계 펜탄 영역에서 Poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)과의 상거동 및 혼합물 밀도 측정

변 현 수

여수대학교 생명공 · 화학공학부  
응용열역학 및 분리공정시스템 실험실  
(2000년 4월 12일 접수, 2000년 6월 3일 채택)

## Measurement of Phase Behavior and Mixture Density of Poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) in Supercritical n-Pentane Region

Hun-Soo Byun<sup>†</sup>

Lab. of Applied Thermodynamics and Separation Process System, Division of Biotechnology  
and Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu, Chonnam 550-749, Korea  
(Received 12 April 2000; accepted 3 June 2000)

### 요 약

초임계 용매인 펜탄(n-pentane- $h_{12}$ 과 n-pentane- $d_{12}$ )을 포함한 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) 공중합체와의 상거동과 혼합물 밀도 측정을 하였다. 실험장치는 linear variable differential transducer(LVDT)을 갖춘 고압 가변 부피셀을 이용한 정지형이다. 순성분 노말-펜탄- $h_{12}$ 과 노말-펜탄- $d_{12}$ (n-pentane- $d_{12}$ )에 대해 온도 30-150 °C와 압력 71-2,415 bar 사이에서 밀도 자료를 얻었으며, 노말-펜탄- $h_{12}$ 의 밀도는 0.503-0.750 g/cc 범위이고 노말-펜탄- $d_{12}$ 는 0.588-0.896 g/cc 범위였다. 또한 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) 노말-펜탄- $h_{12}$ 계는 110, 130 및 150 °C에서 압력 10-80 bar 사이에서 단일액상과 액액공존영역 사이의 상경계를 얻었으며, 온도가 감소함에 따라 단일액상[L]과 액-액 공존영역[LL] 사이의 상전이 평형압력이 감소하였다. 혼합물 밀도는 동일 온도에서 압력 45-2,415 bar 사이에서 얻었다. 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)와 노말-펜탄- $d_{12}$  혼합물은 110, 130 및 150 °C에서 단일액상과 액-액 공존영역 사이의 상전이 평형압력이 105 bar 이하에서 용해되었으며, 혼합물 밀도는 동일 온도에서 약 2,415 bar까지 실험하여 자료를 얻었다. 두 계의 혼합물 밀도는 비교적 완만한 곡선을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

**Abstract** – The phase behavior and mixture densities were obtained for binary mixtures of poly(ethylene-co-20.2 mole% butene) copolymer with supercritical n-pentane(n-pentane- $h_{12}$  and n-pentane- $d_{12}$ ). The static type experimental apparatus with a high pressure variable volume cell & linear variable differential transducer(LVDT) was used. The density data were obtained for pure n-pentane- $h_{12}$  and n-pentane- $d_{12}$  at the temperature range from 30 to 150 °C and the pressure range from 71 to 2,415 bar. The pure densities were at the range from 0.530 to 0.750 g/cc and at the range from 0.588 to 0.896 g/cc for n-pentane- $h_{12}$  and n-pentane- $d_{12}$ , respectively. And also, the phase boundary between single phase/liquid-liquid coexistence region were obtained for 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-n-pentane- $h_{12}$  system in the pressure range from 10 to 80 bar at 110, 130 and 150 °C so thus the equilibrium pressure of phase transition between single phase[L]/liquid-liquid[LL] coexistence region decreased as the temperature decreased. Also, the mixture densities were obtained in the pressure range from 45 to 2,415 bar at the same temperatures. The phase transition data between single phase/liquid-liquid coexistence region were obtained for 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-n-pentane- $d_{12}$  mixture in the pressure of below 105 bar at the temperature of 110, 130 and 150 °C. Also the mixture densities were obtained in the pressure up to 2,415 bar at the same temperatures. The mixture densities of two systems showed sluggish curve and decreased as the temperature increased.

Key words: Supercritical, Pentane, Phase Behavior, Density, Copolymer

<sup>†</sup>E-mail: hsbyun@yosu.ac.kr

## 1. 서 론

최근들어 국내외적으로 고분자 물질에 대한 관심은 날로 증가 추세에 있다. 왜냐하면 일상 생활의 융합과 경제성장에 따른 제품 고급화에 기인된 일이라 생각된다. 심지어 고분자 물질은 항공기재료, 인공장기 및 치아보철장치 등의 다양하고 섬세한 부분에 이르기까지 이용되고 있기 때문이다. 이러한 고분자 물질들을 개발하기 위해 고분자물질의 기초자료인 상거동 및 밀도자료가 필수적으로 요구되고 있다. 또한 고분자용액의 상거동과 혼합물 밀도자료는 고분자 공정설계 및 조업에 유용한 자료로 이용되며, 특히 고압 상거동과 밀도는 고분자합성, 고분자 첨가물, 고분자 공정 및 상태방정식 개발 등에 이르기까지 다양하게 적용될 것이다.

근래에 고분자 물질과 관련한 상거동 연구는 Chen과 Radosz[1]는 초임계 에틸렌과 1-부탄에서 poly(ethylene-co-1-butene) 공중합체와의 상거동을 보고하였으며, 온도  $-50^{\circ}\text{C}$ 부터  $180^{\circ}\text{C}$ 사이에서 LCST와 UCST 거동을 보고하였다. 또한 Pan과 Radosz는 이소부탄과 프로판을 포함한 poly(ethylene-co-hexene-1) 용액의 상거동과 밀도를 나타내었는데, 액-액과 고-액 상전이를 보고하였다[2]. 그리고 순성분 및 혼합물 밀도와 관련된 연구는 Assael 등이 노말-알칸에 대한 순성분 액체밀도를 보고한 바 있으며[3], Xiong와 Kiran은 초임계 이산화탄소 내에서 poly(dimethylsiloxane) 용액과의 상거동과 밀도를 측정하여 보고[4]하였다. 최근에는 Conway 등[5]은 초임계 용매를 포함한 poly(lactide-co-glycolide) 공중합체와의 상거동과 혼합물 밀도를 보고하였다. 이러한 자료는 최근 들어 관심분야로 연구되고 있는 고압에서 초임계 유체와 공중합체간의 분자간 및 분자내 상호작용을 small-angle neutron scattering으로 구조의 특성을 규명하는데 있다[6]. 특히 초임계 유체와 고분자 용액에 대한 정확한 밀도측정은 산란세기의 압축효과 계산과 산란세기 자료로부터 고분자 연결고리를 해석하는데 반드시 필요한 자료이다. 그러나 혼합물 밀도와 상거동에 관련된 자료가 일부분 보고되어 있으나, 그것도 부분적으로 제한된 범위내에서 사용되고 있지만, 본 연구에서와 같이 넓은 범위의 영역에서 실험을 수행한 것은 극히 드문 일이다.

본 연구에서는 순성분 노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 과 노말-펜탄- $\text{d}_{12}$  밀도측정과 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-펜탄(노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 과 노말-펜탄- $\text{d}_{12}$ )의 혼합물에 대한 상거동과 밀도를 얻은 데 의의가 있다. 순성분 노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 과 노말-펜탄- $\text{d}_{12}$ 에 대한 밀도는 온도  $30\text{--}150^{\circ}\text{C}$ 범위와 압력  $71\text{--}2,415\text{ bar}$  범위에서 각각 실험자료를 얻었다. 또한 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 과 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄- $\text{d}_{12}$ 계는 온도  $110, 130, 150^{\circ}\text{C}$ 와 압력 약  $105\text{ bar}$  이하에서 단일액상과 액-액 공존영역 사이의 상전이가 관찰되었다. 그리고 혼합물 밀도는 온도  $110, 130, 150^{\circ}\text{C}$ 와 압력  $45\text{--}2,415\text{ bar}$  범위에서 자료를 얻었다.

따라서 이와 관련하여 순성분 밀도 및 이성분계에 대한 상전이와 혼합물 밀도에 대해 열역학적으로 해석하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

본 실험에서 사용된 노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ (hydrocarbon n-pentane)(99.7% of assay)는 Fisher Chem. 회사 제품으로 정제없이 그대로 사용하였으며, 노말-펜탄- $\text{d}_{12}$ (dueteration n-pentane)(98.0% of assay)는 Cambridge Isotopes Lab으로부터 구입하여 그대로 사용하였다. Poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)는 중량평균 분자량  $M_w=256,150(M_w/M_n=1.09)$ 로서 Exxon Research and Engineering 회사에서 공급 받아 그대로 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압 실험장치는 상거동과 혼합물 밀도를 측정할 수 있는 장치로서 Fig. 1에 나타내었다. 상거동 실험과 관련하여 자

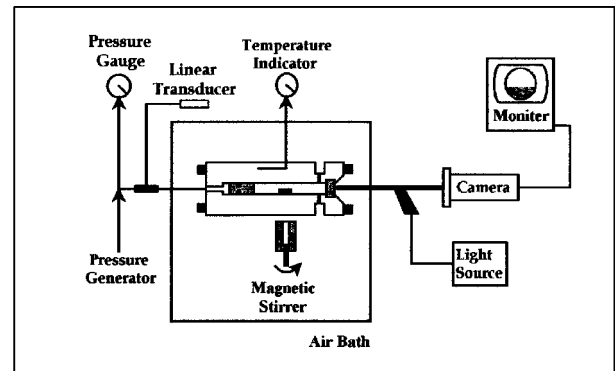


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

한 내용은 Byun 등[7, 8]에 의해 발표된 보문을 참고하길 바라며, 본문에서는 간단히 기술하고자 한다. 상온, 상압에서  $250^{\circ}\text{C}$ 와  $3,000\text{ bar}$  근처까지의 실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하였는데, 압력측정은 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 Heise gauge 형태의 압력게이지(Dresser Co., Model CM-108952, 0-3,450 bar)를 사용하였다. 온도조절은 PID type의 온도조절기(Fuji Electric Co., Model PYZ 4)로 사용하였으며, 온도 오차범위는  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 였다. 이때 평형조내의 온도는  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 내의 오차로 조절되었다. 평형조의 재질은 스테인레스 합금 Nitronic 50(Armco Specialty Steels Co.)이었으며, 평형조내에서 일어나는 현상은 보이스코프(Olympus Co., Model R100-024-000-55)와 이와 연결된 CCD 카메라(Cohu Inc., Model 4910)를 사용하여 비디오 모니터(Panasonic Co., Model PV-M 1348)를 통하여 유체의 현상을 확인하였다.

순성분 및 혼합물 밀도를 측정하기 위해 부착된 장치는 평형조 끝에서 압력발생기 사이에 9/16" 고압관이 연결되어 있는데 그 주위에 선형변환기(Lucas Schaevitz Co., 2000-HR Linear Variable Differential Transducer, Model DTR-451)를 설치하였다. 평형조 끝에서부터 고압관내로 설치되어 있는 가느다란 막대가 피스톤이 움직임에 따라 같이 움직이므로 그 위치를 정확히 알 수 있어 선형 변환기가 위치를 인지하여 평형조 내부의 정확한 부피를 알 수 있게 만든 장치이다. 또한 장치의 부피보정에 대한 자세한 사항은 다음 절에서 설명하고자 한다.

실험방법은 평형조내의 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 정화한다. 시료인 고분자 물질을 약  $0.3\text{--}0.5\text{ g}$ 범위(허용오차:  $\pm 0.002\text{ g}$ )내에서 저울에 평량하여 평형조내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매를 주입하기 위해 주사기를 이용하여 주입한 후 평량한 다음 평형조내에 약  $7.0\text{--}11.0\text{ g}$ (허용오차:  $\pm 0.004\text{ g}$ )을 주입한다. 평형조내에 주입된 양을 알기 위해 용매의 주입 전과 주입 후의 양을 저울에 측정하여 용매의 양을 알 수 있다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상(1-phase)에 도달시킨다. 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 그때 임의의 온도에서 혼합물 밀도를 얻기 위해 실험을 수행한다. 이때 하나의 점을 얻는 데 최소한 2회 이상 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 장치보정

본 연구에서 순성분 및 혼합물 밀도를 측정하기 위해 선형가변 미분 변환기(LVDT, linear variable differential transducer)를 설치하여 부피에 대한 보정 실험을 수행하였다. 부피 보정에 사용된 용매는 이산화탄소를 사용하였으며, 운전한 압력범위는  $135\text{--}2,500\text{ bar}$ 이고, 이때 고압가

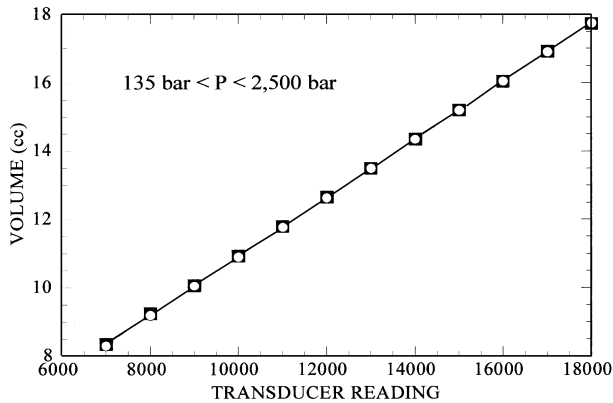


Fig. 2. Calibration curve with different runs using CO<sub>2</sub> at 40 °C in pressure range from 135 to 2,500 bar(closed squares and open circles).

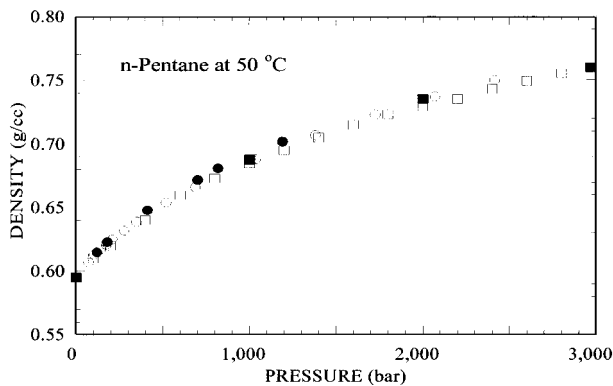


Fig. 3. Density of n-pentane obtained in this work(open circles) compared to the data of Bridgman(closed squares), Gehrig & Lentz (closed circles), Eastal & Woolf(open squares) at 50 °C and pressures to 3,000 bar.

변 부피 셀내의 부피변화에 대한 선형 변환기의 범위는 7,000-18,000 사이에서 운전되었다. 따라서 부피와 선형 변환기와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 선형적인 곡선을 보였는데, 부피 변화는 약 8.3-17.7 cc 범위로 나타났다. 장치의 정확도를 검토하기 위해 순성분 노말-펜탄-h<sub>12</sub>를 이용하여 온도 50 °C에서 밀도 거동을 나타내었는데, 본 연구에서 실험한 결과와 Bridgman[9], Gehrig와 Lentz [10] 및 Eastal와 Woolf[11]의 실험결과를 서로 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 나타낸 실험결과 내에서 문헌치와 비교한 결과 0.8% 범위내에서 잘 일치함을 보이고 있다. 본 연구의 밀도자료와 Gehrig와 Lentz의 자료와 비교한 결과 약간 낮게 나타났으며, Eastal와 Woolf의 실험결과와는 약 700 bar이상에서 약간 높게 보였고, Bridgman의 자료와는 잘 일치함을 보였다. 또한 압력이 약 1,000 bar 범위내에서는 밀도가 급격히 증가함을 보이며, 1,000 bar 이후의 밀도변화는 현저한 곡선을 그리면서 증가하였다. 본 연구에서 순성분 및 혼합물 밀도 측정실험을 수행한 결과 측정된 오차범위는 약 1.0% 이내였다.

### 3.2. 순성분 밀도

Fig. 4와 Table 1은 순성분 노말-펜탄-h<sub>12</sub>의 밀도를 온도에 따른 압력과 밀도관계를 나타내었으며, 이때 온도는 50, 75, 100, 110, 130 및 150 °C에서 실험을 수행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 압력이 증가할수록 밀도는 증가하였으나, 온도가 증가할수록 밀도는 감소함을 알 수 있다. 압력이 1,000 bar 이내에서는 온도가 높을수록 밀도차가 크게 나타남을 알 수 있으며, 고압으로 갈수록 약간 선형적인 곡선을 보임을 알 수

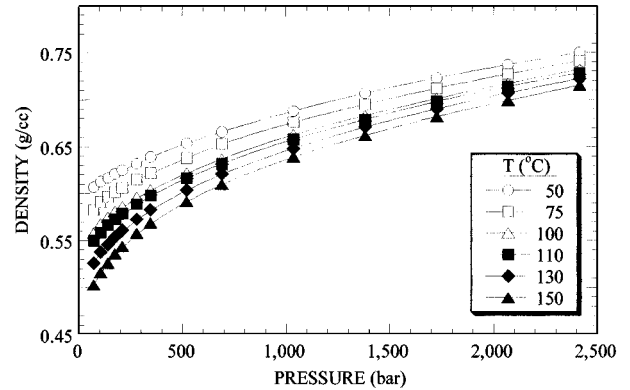


Fig. 4. Density of pure n-pentane-h<sub>12</sub> obtained at various temperatures.

Table 1. Experimental densities of n-pentane-h<sub>12</sub> obtained in this study

| Pressure<br>(bar) | Density(g/cc) |       |        |        |        |        |
|-------------------|---------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                   | 50 °C         | 75 °C | 100 °C | 110 °C | 130 °C | 150 °C |
| 70.7              | 0.607         | 0.583 | 0.558  | 0.550  | 0.526  | 0.503  |
| 105.1             | 0.613         | 0.591 | 0.568  | 0.559  | 0.538  | 0.516  |
| 139.6             | 0.617         | 0.597 | 0.575  | 0.567  | 0.546  | 0.526  |
| 174.1             | 0.621         | 0.602 | 0.581  | 0.573  | 0.554  | 0.536  |
| 208.6             | 0.625         | 0.606 | 0.586  | 0.579  | 0.561  | 0.544  |
| 277.5             | 0.632         | 0.615 | 0.596  | 0.589  | 0.573  | 0.558  |
| 346.5             | 0.639         | 0.622 | 0.604  | 0.598  | 0.583  | 0.569  |
| 518.8             | 0.654         | 0.638 | 0.622  | 0.617  | 0.604  | 0.592  |
| 689.5             | 0.666         | 0.653 | 0.637  | 0.632  | 0.621  | 0.610  |
| 1034.2            | 0.688         | 0.676 | 0.663  | 0.658  | 0.648  | 0.639  |
| 1380.7            | 0.707         | 0.695 | 0.683  | 0.679  | 0.671  | 0.652  |
| 1725.4            | 0.723         | 0.712 | 0.701  | 0.698  | 0.690  | 0.682  |
| 2070.1            | 0.737         | 0.727 | 0.717  | 0.714  | 0.707  | 0.699  |
| 2414.9            | 0.750         | 0.741 | 0.732  | 0.728  | 0.722  | 0.715  |

있다. 이런 현상은 이상기체 상태 방정식에 적용하여 보면 온도가 증가하면 밀도는 감소하고, 또한 압력과 밀도는 서로 비례관계에 있기 때문에 압력이 증가하면 밀도도 증가하는 현상은 잘 아는 사실이다. 고압으로 갈수록 밀도의 변화가 작은 것은 압력이 증가하면 부피의 변화가 작기 때문에 나타난 현상이다. Xiong와 Kiran[4]은 압력이 600 bar이내에서 주로 실험을 수행하여 보고하였는데, 본 연구에서는 약 57 bar에서 2,415 bar까지 넓은 범위에서 실험을 수행하였다.

Fig. 5와 Table 2는 온도 30, 50, 75, 100, 110, 130 및 150 °C에서 노말-펜탄-d<sub>12</sub>를 온도, 압력 및 밀도의 함수관계로 나타내었다. Fig. 5에

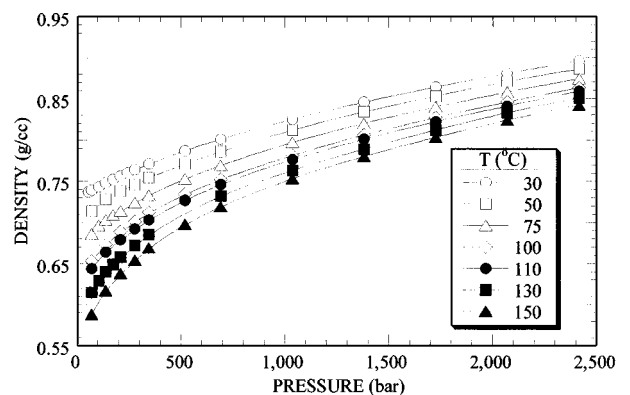


Fig. 5. Density of pure n-pentane-d<sub>12</sub> obtained at various temperatures.

**Table 2. Experimental densities of n-pentane-d<sub>12</sub> obtained in this study**

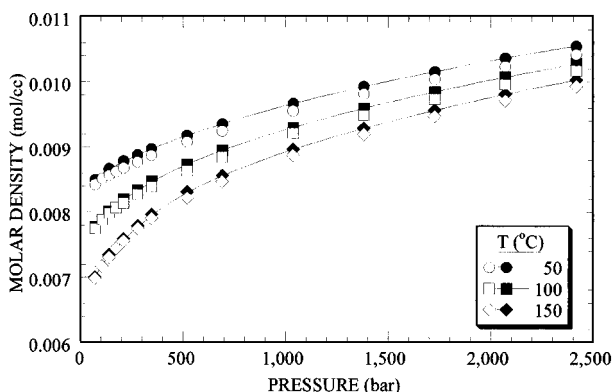
| Pressure<br>(bar) | Density (g/cc) |       |       |        |        |        |        |
|-------------------|----------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                   | 30 °C          | 50 °C | 75 °C | 100 °C | 110 °C | 130 °C | 150 °C |
| 56.9              | 0.737          |       |       |        |        |        |        |
| 70.7              | 0.739          | 0.714 | 0.686 | 0.653  | 0.644  | 0.615  | 0.588  |
| 105.1             | 0.743          |       | 0.696 |        |        | 0.629  |        |
| 139.6             | 0.748          | 0.728 | 0.703 | 0.673  | 0.664  | 0.640  | 0.617  |
| 174.1             | 0.752          |       | 0.709 |        |        | 0.649  |        |
| 208.6             | 0.756          | 0.738 | 0.714 | 0.689  | 0.679  | 0.658  | 0.638  |
| 243.0             | 0.760          |       |       |        |        |        |        |
| 277.5             | 0.764          | 0.746 | 0.724 | 0.701  | 0.692  | 0.672  | 0.654  |
| 346.5             | 0.771          | 0.754 | 0.733 | 0.712  | 0.703  | 0.685  | 0.669  |
| 518.8             | 0.787          | 0.771 | 0.753 | 0.734  | 0.727  |        | 0.698  |
| 691.2             | 0.801          | 0.786 | 0.769 | 0.752  | 0.746  | 0.732  | 0.719  |
| 1032.9            | 0.825          | 0.812 | 0.797 | 0.781  | 0.776  | 0.763  | 0.753  |
| 1380.7            | 0.846          | 0.834 | 0.820 | 0.806  | 0.801  | 0.789  | 0.780  |
| 1725.4            | 0.864          | 0.853 | 0.840 | 0.827  | 0.822  | 0.812  | 0.803  |
| 2070.1            | 0.881          | 0.871 | 0.858 | 0.846  | 0.841  | 0.833  | 0.824  |
| 2414.9            | 0.896          | 0.886 | 0.874 | 0.863  | 0.859  | 0.851  | 0.842  |

서 보는 바와 같이 밀도는 압력이 증가할수록 증가하고, 온도가 증가하면 감소함을 알 수 있다. Fig. 5는 Fig. 4와 마찬가지로 동일한 현상을 나타내고 있는데, Fig. 4와 5에서 밀도변화를 비교하면 노말-펜탄-d<sub>12</sub>가 약 0.13 g/cc 정도 높게 나타남을 보였다. 또한 일반적인 상태방정식에 적용하면 Fig. 4와 동일한 경향으로 나타남을 알 수 있을 것이다.

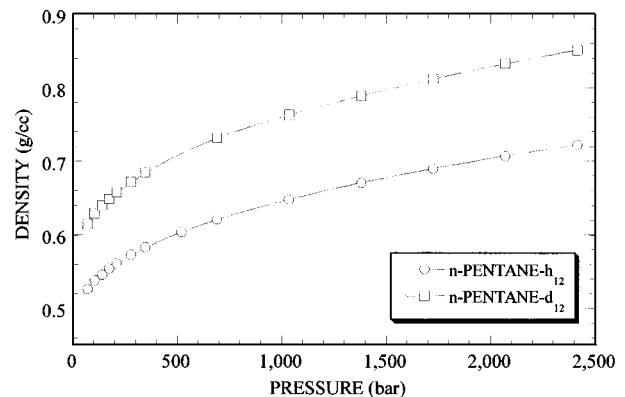
Fig. 6은 온도 50, 100 및 150 °C에서 노말-펜탄-h<sub>12</sub>와 노말-펜탄-d<sub>12</sub>를 압력과 몰밀도(molar density) 관계로 나타내었다. 두 펜탄에 대해 서로 비교하면 동일압력과 온도에서 노말-펜탄-h<sub>12</sub>보다 노말-펜탄-d<sub>12</sub>가 더 높게 나타났다. 이러한 현상은 다른 연구자들에 의해 보고된 연구[12-14]와 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 압력이 약 400 바리내에서 온도가 150 °C일 때는 거의 밀도 변화가 없으나, 온도가 낮을수록 밀도차이가 증대함을 알 수 있다. 특히 압력이 높을수록 밀도변화도 점점 더 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 7에 온도 130 °C에서 노말-펜탄-h<sub>12</sub>와 노말-펜탄-d<sub>12</sub>를 동일한 압력 범위에서 밀도를 서로 비교하였다. 비교결과 밀도차는 약 0.09-0.13 g/cc정도 노말-펜탄-d<sub>12</sub>가 높은 것으로 나타났으며, 압력이 증가함에 따라 밀도도 점점 증가하였다.

### 3.3. 삼거동과 혼합물 밀도

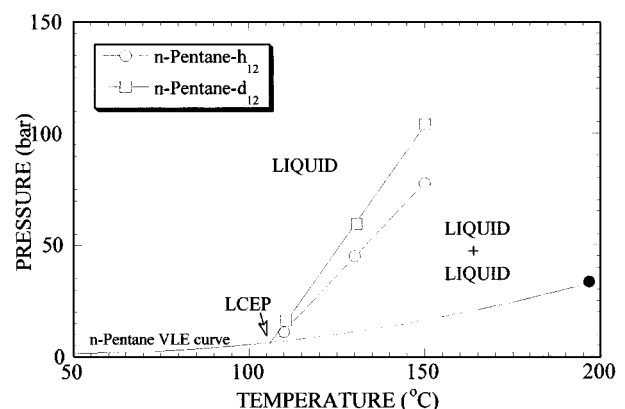
Fig. 8은 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)을 포함한 노말-펜탄-h<sub>12</sub>와 노말-펜탄-d<sub>12</sub>와의 상경계를 비교하여 나타내었다. 상경계 자료는 최



**Fig. 6. Molar densities of n-pentane-d<sub>12</sub>(closed symbols) compared to n-pentane-h<sub>12</sub>(open symbols) obtained at various temperatures.**

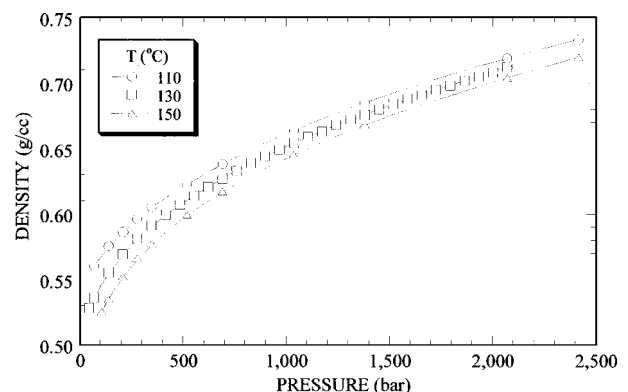


**Fig. 7. Comparison density of pure n-pentane-h<sub>12</sub> and n-pentane-d<sub>12</sub> obtained at 130 °C.**



**Fig. 8. Phase behavior of n-pentane-h<sub>12</sub> and n-pentane-d<sub>12</sub> in poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) copolymer. The concentration of polymer is 5.0±0.3 wt%. The solid circle represent the critical point for pure n-pentane-h<sub>12</sub>.**

소한 2회이상 반복 실험을 통하여 압력과 온도가 각각 ±2.8 bar 및 ±0.3 °C 범위내에서 재현성을 보일 때 자료로 선정하였다. 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-h<sub>12</sub>계는 온도 110, 130 및 150 °C에서 압력 약 80 bar 이하에서 나타났으며, 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-d<sub>12</sub>계는 110, 130 및 150 °C에서 압력 105 바리하에서 나타났다. 두 계 모두 LCST(lower critical solution temperature) 곡선을 보였으며, LCEP(lower critical end point)도 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 아래쪽 곡선은 노말-펜탄-h<sub>12</sub> 증



**Fig. 9. Mixture density of 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) with n-pentane-h<sub>12</sub> obtained at various temperatures.**

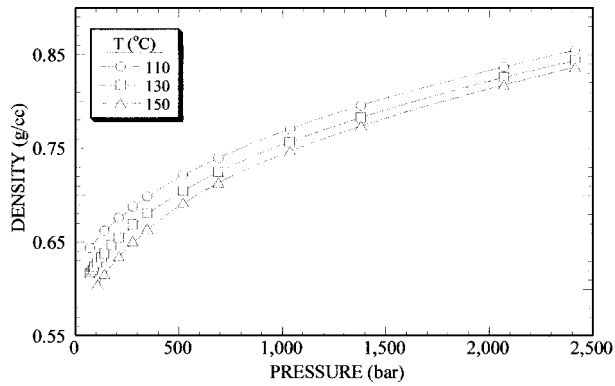


Fig. 10. Mixture density of 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) with n-pentane-d<sub>12</sub> obtained at various temperatures.

Table 3. Experimental densities of n-pentane-h<sub>12</sub>+5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) obtained in this study(con't)

| Pressure<br>(bar) | Density(g/cc) |        |        |
|-------------------|---------------|--------|--------|
|                   | 110 °C        | 130 °C | 150 °C |
| 45.2              |               | 0.528  |        |
| 70.7              | 0.560         | 0.536  |        |
| 105.1             |               |        | 0.525  |
| 139.6             | 0.575         | 0.555  | 0.535  |
| 208.6             | 0.586         | 0.569  | 0.552  |
| 277.5             | 0.596         | 0.581  | 0.566  |
| 346.5             | 0.605         | 0.591  | 0.577  |
| 415.4             |               | 0.599  |        |
| 484.4             |               | 0.607  |        |
| 518.8             | 0.623         |        | 0.599  |
| 553.3             |               | 0.614  |        |
| 622.2             |               | 0.621  |        |
| 691.2             | 0.638         | 0.627  | 0.617  |
| 760.1             |               | 0.633  |        |
| 829.1             |               | 0.639  |        |
| 898.8             |               | 0.644  |        |
| 967.0             |               | 0.649  |        |
| 1035.9            | 0.664         | 0.654  | 0.645  |
| 1104.9            |               | 0.659  |        |
| 1173.8            |               | 0.663  |        |
| 1242.8            |               | 0.668  |        |
| 1311.7            |               | 0.672  |        |
| 1380.7            | 0.685         | 0.676  | 0.668  |
| 1449.6            |               | 0.680  |        |
| 1518.5            |               | 0.684  |        |
| 1587.5            |               | 0.688  |        |
| 1656.4            |               | 0.691  |        |
| 1725.4            |               | 0.695  |        |
| 1794.3            |               | 0.698  |        |
| 1863.3            |               | 0.702  |        |
| 1932.2            |               | 0.705  |        |
| 2001.2            |               | 0.708  |        |
| 2070.1            | 0.719         | 0.712  | 0.704  |
| 2414.9            | 0.733         |        | 0.720  |

기압 곡선이며, 검은색의 원은 노말-펜탄-h<sub>12</sub>의 임계점이다. 증기압 곡선과 상거동 곡선 사이는 액체+액체 상태의 영역이고, 윗부분은 액체 상태(단일상)의 영역이다. 두 곡선의 구름점(cloud-point) 압력을 비교한 결과에서 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-h<sub>12</sub>계 보다

Table 4. Experimental densities of n-pentane-d<sub>12</sub>+5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) obtained in this study

| Pressure<br>(bar) | Density (g/cm <sup>3</sup> ) |        |        |
|-------------------|------------------------------|--------|--------|
|                   | 110 °C                       | 130 °C | 150 °C |
| 70.7              | 0.644                        | 0.617  |        |
| 77.6              |                              | 0.619  |        |
| 84.5              |                              | 0.621  |        |
| 91.3              |                              | 0.624  |        |
| 105.1             |                              | 0.628  |        |
| 108.6             |                              |        | 0.605  |
| 125.8             |                              | 0.634  |        |
| 139.6             | 0.662                        | 0.638  | 0.616  |
| 174.1             |                              | 0.647  |        |
| 208.6             | 0.676                        | 0.655  | 0.635  |
| 277.5             | 0.688                        | 0.669  | 0.651  |
| 346.5             | 0.699                        | 0.681  | 0.664  |
| 518.8             | 0.722                        | 0.705  | 0.692  |
| 689.5             |                              | 0.725  |        |
| 691.2             | 0.740                        |        | 0.714  |
| 1034.2            |                              | 0.757  |        |
| 1035.9            | 0.771                        |        | 0.747  |
| 1380.7            | 0.796                        | 0.783  | 0.774  |
| 2070.1            | 0.837                        | 0.826  | 0.818  |
| 2414.9            | 0.855                        | 0.844  | 0.837  |

poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-d<sub>12</sub>계가 더 높음을 알 수 있는데, 두 곡선의 압력차이는 순성분 밀도에서 나타낸 바와 같이 동일압력 하에서 노말-펜탄-d<sub>12</sub> 밀도가 높게 나타난 것에 기인한 것이다.

따라서 동일온도에서 혼합물 밀도를 각각 Fig. 9와 10에 나타내었다. Fig. 9는 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-h<sub>12</sub>계에 대해 혼합물 밀도를 나타내었으며, 이에 대한 자료는 Table 3에 보였다. 앞서 설명한 바와 같이 비교적 완만한 곡선을 그리면서 압력이 증가함에 따라 밀도도 증가하였다. 그러나 혼합물 밀도는 약 1,000 bar 이하에서는 온도와 온도사이 간격이 넓은 반면 압력이 증가할수록 그 간격이 줄어드는 현상을 보였다. 이는 앞서 순성분에서 얻은 결과와 동일한 현상으로 압력이 높아질수록 등압부피팽창계수(isobaric volume expansivity)가 감소함을 나타낸다. Fig. 10은 온도 110, 130 및 150 °C에서 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-d<sub>12</sub>계에 대한 압력에 따라 혼합물 밀도를 얻었다. Fig. 10과 Table 4에서 보는 바와 같이 압력 약 71-2,415 bar범위에서 혼합물 밀도는 0.605-0.855 g/cc 범위였다. 각 등온에서 압력이 증가하면 분자와 분자간 및 분자내의 상호작용이 일어나는 간격이 감소함으로써 혼합물 밀도는 고압으로 갈수록 선형적인 곡선으로 나타났다. 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-h<sub>12</sub>계와 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-d<sub>12</sub>계를 서로 비교하면 동일압력에서 혼합물 밀도는 약 0.09-0.12 g/cc범위의 간격으로 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄-d<sub>12</sub>계가 더 높음을 알 수 있다. 이는 앞서 순성분에서 나타난 현상과 동일한 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 초임계 펜탄(노말-펜탄-h<sub>12</sub>과 노말-펜탄-d<sub>12</sub>)을 포함한 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene) 공중합체와의 상거동과 혼합물 밀도에 대해 나타내었다. 실험장치의 정확도는 50 °C 온도에서 노말-펜탄-h<sub>12</sub> 실험자료와 Bridgman[9], Gehrig와 Lentz[10] 및 Eastal과 Woolf[11]와의 실험결과를 비교한 결과 잘 일치함을 보였다.

순성분 노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 와 노말-펜탄- $\text{d}_{12}$ 에 대해 온도 30-150 °C와 압력 71-2,415 bar 사이에서 밀도자료를 얻었으며, 온도가 증가함에 따라 밀도는 감소하였고, 압력이 증가할수록 밀도는 증가하였다. 또한 5.3 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 계는 110, 130 및 150 °C에서 압력 약 80 bar 이하에서 상거동을 얻었으며, 혼합물 밀도는 동일 온도에서 압력 45-2,415 bar 사이에서 얻었다. 5.1 wt% poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)와 노말-펜탄- $\text{d}_{12}$  혼합물은 110, 130 및 150 °C에서 상전이 압력 105 bar 이하에서 쉽게 용해되었으며, 혼합물 밀도는 동일 온도에서 약 2,415 bar까지 실험자료를 얻었다. Poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄- $\text{h}_{12}$ 와 poly(ethylene-co-20.2 mol% butene)-노말-펜탄- $\text{d}_{12}$  혼합물의 상거동 곡선은 모두 LCST 곡선을 나타내었으며, 혼합물 밀도는 압력이 증가함에 따라 증가하는 데 비교적 완만한 곡선을 나타내었다.

### 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. Asseal, M. J., Dymond, J. H. and Exadaktilou, D.: *Int. J. Thermophysics*, **15**, 155(1994).
4. Xiong, Y. and Kiran, E.: *Polymer*, **36**, 4817(1995).
5. Conway, S. E., Byun, H. S., McHugh, M. A., Wang, J. D. and Mandel, F. S.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 2000 accepted.
6. DiNoia, T. P., Kirby, C. F., Zanten, J. H. and McHugh, M. A.: *Macromolecules*, 2000 to be submitted.
7. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, F. O. and Buback, M.: *Macromolecules*, **29**, 1625(1996).
8. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: *Fluid Phase Equilibria*, **167**, 113(2000).
9. Bridgman, P. W.: *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **66**, 185(1931).
10. Gehrig M. and Lentz, H.: *J. Chem. Thermodynamics*, **11**, 291(1979).
11. Easteal, A. J. and Woolf, L. A.: *Int. J. Thermophysics*, **8**, 231(1987).
12. Fenby, D. V., Kooner, Z. S. and Khurma, J. R.: *Fluid Phase Equilibria*, **7**, 327(1981).
13. Rabinovich, I. B.: *Russ. Chem. Rev.*, **31**, 51(1962).
14. Wade, D.: *Chemico-Biological Inter.*, **117**, 191(1999).