

이성분 Poly(ethylene-co-butene)-디메틸 에테르계의 고압 상거동 및 혼합물 밀도

변현수[†] · 김근빈 · 이현송*

여수대학교 화학공학과

*한국과학기술원 화학공학과

(2000년 6월 22일 접수, 2000년 10월 9일 채택)

High Pressure Phase Behavior and Mixture Density of Binary Poly(ethylene-co-butene)-Dimethyl Ether System

Hun-Soo Byun[†], Kunbin Kim and Hyun-Song Lee*

Dept. of Chem. Eng., Yosu National University, Yosu, Chonnam 550-749, Rep. of Korea

*Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1 Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Rep. of Korea

(Received 22 June 2000; accepted 9 October 2000)

요 약

초임계 용매에서의 고분자 상거동 및 밀도는 고분자 공정개발과 분자구조 규명 등을 연구하는데 유용한 자료로 이용된다. 본 연구에서는 고압에서 디메틸 에테르(dimethyl ether: DME, DME-d)와 poly(ethylene-co-butene)₁₀과 poly(ethylene-co-butene)₄₇ 공중합체와의 상거동과 혼합물 밀도를 관측하였다. 실험장치는 고압가변 부피셀과 이에 선행가변 미분변환기(LVDT: linear variable differential transducer)가 연결된 정지형이다. Poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계의 상거동 실험은 온도 106-185 °C와 압력 486-1,100 bar에서 수행했다. 측정된 온도-압력 평형곡선을 폴리에틸렌-디메틸 에테르계와 비교하였는데 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계가 약 100-350 bar정도 낮은 압력에서 평형곡선을 보여주었다. Poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르와 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계의 구름점 곡선은 온도 110-150 °C사이에서 약 1,000 bar이하에서 나타났다. 디메틸 에테르를 포함한 poly(ethylene-co-butene)₁₀과 poly(ethylene-co-butene)₄₇의 상거동도 서로 비교 측정하였다. 순수한 디메틸 에테르의 밀도를 온도 110 °C, 120 °C, 130 °C 및 150 °C에서 압력 139-2,415 bar 범위에서 얻었다. 혼합물 밀도는 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계 및 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르-d계에 대하여 110 °C, 120 °C, 130 °C 및 150 °C 온도와 압력 2,415 bar이하에서 각각 측정하였다.

Abstract – Phase equilibria and density of polymer in supercritical fluid are fundamental information for chemical process design and molecular structure analysis in polymer science. In this study, we measured high pressure phase equilibria and densities of poly(ethylene-co-butene)₁₀ and poly(ethylene-co-butene)₄₇ in two supercritical solvents; dimethyl ether(DME) and dimethyl ether-d(DME-d). A high-pressure variable-volume cell was used to measure the equilibrium properties. Linear variable differential transducer(LVDT) on the piston enables to measure the volume change of the equilibrium cell. High pressure phase equilibria of poly(ethylene-co-butene)₁₀-dimethyl ether were measured at 106-185 °C and pressure range of 486-1,100 bar. The similar system, polyethylene-dimethyl ether showed higher equilibrium line by 100-350 bar. The liquid-liquid equilibrium line of poly(ethylene-co-butene)₁₀-dimethyl ether and poly(ethylene-co-butene)₁₀-dimethyl ether-d existed within 110-150 °C below 1,000 bar. Phase behavior of poly(ethylene-co-butene)₁₀ and poly(ethylene-co-butene)₄₇ in dimethyl ether were also measured. Density of pure dimethyl ether was measured at 110 °C, 120 °C, 130 °C, and 150 °C and pressure range of 139-2,415 bar. Mixture densities of poly(ethylene-co-butene)₄₇-dimethyl ether, poly(ethylene-co-butene)₁₀-dimethyl ether-d, and poly(ethylene-co-butene)₄₇-dimethyl ether-d were measured at the same temperature and pressure range.

Key words: Binary System, Phase Behavior, Pure and Mixture Density, Poly(ethylene-co-butene)₁₀-Dimethyl Ether System, Poly(ethylene-co-butene)₄₇-Dimethyl Ether System

[†]E-mail: hsbun@yosu.ac.kr

1. 서 론

현재 우리 나라의 산업구조는 에너지 다소비 중심산업으로 구성되어 있다. 화학공업의 대표적인 정유공정도 원유의 도입단계에서부터 석유 화학 제품의 원료생산에 이르기까지 다양한 에너지소비공정으로 이루어져 있다. 여기서 생산되는 대부분의 물질들은 고분자로 구성되어 있으며, 이러한 고분자 물질의 용도에 따른 연구 개발이 활발히 진행되고 있다[4-6]. 최근에는 초임계 유체를 이용한 고분자 용융 연구가 활발히 진행되고 있는데 지금까지 초임계 용매는 환경 친화적, 에너지 저소비 공정이라는 장점 때문에 정밀화학공업, 의약, 그리고 환경 등의 분야에서 많이 사용되어 왔다. 초임계 영역에서 물질이 민감하게 변화하는 용매는 고분자 물질들을 제조하는데 많은 기여를 하고 있으며, 고분자 합성, 고분자의 분획, 고분자와 유기용매와의 분리, 단량체의 정제 및 건조, 촉매의 재생, 섬유의 염색 등 많은 분야에서의 응용연구가 이루어지고 있다.

고분자는 우리 일상에서 널리 이용되고 있는 플라스틱, 섬유, 고무, 도료 등에 사용되고 심지어 타소재인 세라믹 분야까지 침투하고 있다. 최근 들어 종래의 고분자를 벗어나 고분자와 고분자 사이의 성능 및 기능성을 부여한 고분자의 중요성이 인식되면서 이에 대한 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 공중합체 용액의 특성과 상거동에 관련된 기초자료의 중요성도 매우 크다고 하겠다.

근래에 고분자 및 공중합체 물질과 관련한 상거동 연구 중 Lee 등[7]이 폴리에틸렌($M_w=108,000$)-디메틸 에테르계의 실험을 수행하였으며, 온도 115-190 °C, 압력 1,350 bar이하에서 구름점을 보고하였다. 또한 poly(ethylene-co-methyl acrylate)와 디메틸 에테르와의 상거동도 보고하였는데, 이 계에 대해 UCST와 LCST거동에 대해 언급한 바 있다. Pan과 Radosz[4]는 iso-부탄과 프로판올 포함한 poly(ethylene-co-hexene-1) 용액의 상거동과 밀도를 조사하였으며, 액-액과 고-액 상전이율을 보고하였다[8]. 순물질 및 혼합물 밀도와 관련된 연구는 Assael 등이 노랄-알칸의 순물질 액체밀도를 보고한 바 있으며[9], Xiong와 Kiran은 초임계 이산화탄소 내에서 poly(dimethylsiloxane) 용액과의 상거동과 밀도를 보고[10]하였다. 최근에는 Conway 등[11]이 초임계 용매를 포함한 poly(lactide-co-glycolide) 공중합체와의 상거동과 혼합물 밀도를 보고하였다. 본 연구와 관련한 고압에서 디메틸 에테르의 순수물 및 혼합물 밀도에 대해서는 보고된 바 없다.

디메틸 에테르는 중요한 화학제품을 제조하는 중간체 물질 및 초임계 용매로 주로 사용되며, 최근에는 환경 친화적인 성질로 인하여 헤어스프레이, 먼도크림 등의 에어로졸 분사제조에도 사용되고 있다. 특히 디메틸 에테르는 디젤엔진의 대체 청정연료로 사용가능하며, 가까운 미래에는 청정연료로서 대량 활용 가능할 것으로 생각된다. 본 실험을 수행하게 된 목적은 최근 들어 관심분야로 연구되고 있는 고압에서 초임계 유체와 공중합체사이의 분자간 및 분자내 상호작용을 small-angle neutron scattering으로 구조의 특성 등을 규명하는데 실험자료를 제공하기 위함이다[12]. 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 보고 되어 있으며, 그것도 부분적으로 제한된 범위 내에서 사용되고 있을 뿐, 본 연구에서와 같이 넓은 범위의 영역에서 실험을 수행한 것은 극히 드문 일이다.

본 연구에서는 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계의 상거동 실험을 온도 106-185 °C와 압력 486-1,100 bar에서 수행하였으며, poly

(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르와 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계의 구름점 곡선을 온도 110-150 °C사이에서 약 1,000 bar이하에서 얻었다. 또한 디메틸 에테르를 포함한 poly(ethylene-co-butene)₁₀과 poly(ethylene-co-butene)₄₇의 상거동을 서로 비교 나타내었다. 순수물 디메틸 에테르의 밀도를 온도 110 °C, 120 °C, 130 °C 및 150 °C에서 압력 139-2,415 bar 범위에서 구하였으며 혼합물 밀도는 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계 및 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르-d계에 대하여 110 °C, 120 °C, 130 °C 및 150 °C 온도와 압력 2,415 bar이하에서 각각 얻었다.

2. 실험

2-1. 시약

본 실험에 사용된 poly(ethylene-co-butene)₁₀[$M_w=232,500$; $M_w/M_n=1.01$]와 poly(ethylene-co-butene)₄₇[$M_w=177,000$; $M_w/M_n=1.01$] 공중합체는 Exxon Research and Engineering사에서 공급받아 그대로 사용하였으며, 첨가 10과 47은 butene의 중량분율을 나타내었다. 또한 dimethyl ether(DME)는 99+% 순도로서 Aldrich Co.의 제품을 정제 없이 그대로 사용하였고, deuterated dimethyl ether(DME-d₆)는 99.8%순도를 CDN Isotopes의 제품을 공급받아 그대로 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 실험에 사용된 고압 실험장치로서 상거동과 혼합물 밀도를 측정할 수 있는 장치를 나타내었다. 상거동 실험과 관련한 자세한 내용은 Byun 등[13, 14]에 의해 발표된 보문을 참고하길 바라며, 본문에서는 간략히 기술하고자 한다.

상거동과 밀도측정을 위하여 250 °C와 3,000 bar까지 실험할 수 있는 정지형 장치를 사용하였는데, 압력은 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5. 75-60, accurate to within ± 3.5 bar)와 압력게이지(Heise Gauge, Dresser Industries, Model CM-108952, 0-3,450 bar)를 사용하여 조절하였다. 온도조절은 PID type의 온도조절기(Fuji Electric, Model PYZ 4)로 사용하였으며, 온도 오차범위는 ± 0.3 °C이고, 이때 평형조내의 온도는 ± 0.2 °C내의 오차로 조절되었다. 평형조내에서 일어나는 현상은 보어스코프(Olympus Corp., Model R100-024-000-55)와 CCD 카메라(Cohu Inc., Model 4910)를 사용하여 비디오 모니터(Panasonic, Model PV-M 1348)에 나타나며 유체의 상거동과 혼합물의 유체상태의 현상을 시각적으로 확인하였다. 상거동과 관련한 실험방법은 논문[13, 14]에 이미 언급되어 있다.

순수물 및 혼합물 밀도를 측정하기 위해 부착된 장치는 선행가변 밀

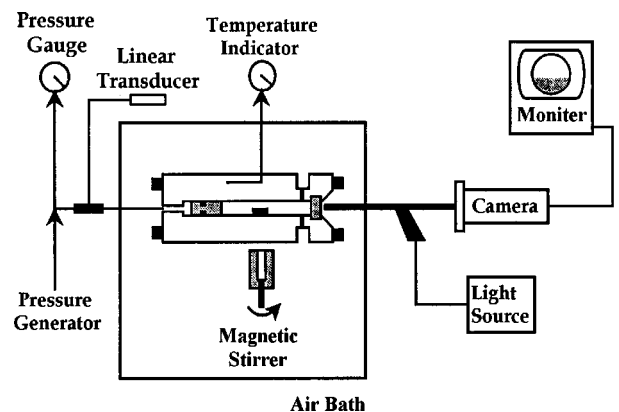


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

분변환기 (Lucas Schaevitz Company, 2000-HR Linear Variable Differential Transducer, Model DTR-451)로서 평형조 끝과 압력발생기 사이에 연결된 9/16" 고압관 중간에 설치되어 있다. 평형조 끝에서 고압관내로 설치되어 있는 가느다란 막대가 피스톤의 움직임에 따라 같이 움직이므로 그 위치를 정확히 측정할 수 있는 선형 변환기에 의하여 평형조 내부의 정확한 부피를 알 수 있다. 또한 장치의 부피 보정에 대한 설명은 이미 보고한 바 있으며[15], 여기서는 간단히 기술하고자 한다. 부피 보정을 위해 사용된 용매는 이산화탄소를 사용하였으며, 운전한 압력범위는 135-2,500 bar이고, 이때 고압가변 부피 셀내의 부피변화에 대한 선형 변환기의 범위는 7,000-18,000 사이에서 운전되었다. 따라서 부피와 선형 변환기와의 관계는 선형적인 곡선을 보였는데, 이 곡선에서 부피보정에 관한 방정식을 얻을 수 있으며, 부피변화 범위는 약 8.3-17.7 cc 범위에서 나타났다.

실험을 시작하기 전 평형조내의 불필요한 물질과 산소를 제거하기 위하여 질소로서 여러번 정화한다. 시료를 최대 0.7 g범위(허용오차: ± 0.002 g) 내에서 저울에 정량한 후 평형조내에 넣고 장치의 일부를 설치한다. 용매를 평형조에 주입하기 전에 작은 고압용기(~ 30 cc)내에 용매를 주입한 후 정량한 다음 평형조내에 최대 7.0 g(허용오차: ± 0.004 g)까지 주입한다. 평형조내에 주입된 양을 알기 위해 용매의 주입 전과 주입 후의 고압용기 무게를 측정하였다. 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상(1-phase)에 도달시킨다. 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 그때 임의의 온도에서 압력변화에 따른 혼합물 밀도를 얻기 위해 실험을 수행한다. 이때 하나의 점을 얻은데 최소한 2회 이상 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 기존 장치의 일부를 보완하여 상거동 및 혼합물 밀도의 자료를 얻었다. 상거동 측정은 기존의 장치에 의해 자료를 얻을 수 있으나, 순수물 및 혼합물 밀도는 기존 장치에 선형가변 미분변환기를 설치하여 정확한 부피를 측정하므로써 얻을 수 있다. 정확한 부피를 측정하기 위해서는 고압장치의 셀 부피를 보정하여야 하는데, 보정 부피에 대한 자료는 이미 논문에 발표하였다[15].

본 연구에서 상거동 측정시 실험결과와 측정된 오차는 1.0%이내 이었으며, 순수물 및 혼합물 밀도에 대한 측정된 오차는 약 1.3%이내였다.

3-1. 이성분계 상거동

Fig. 2는 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계와 이미 보고된 폴리에틸렌-디메틸 에테르계[7]에 대해 압력-온도의 상거동을 서로 비교

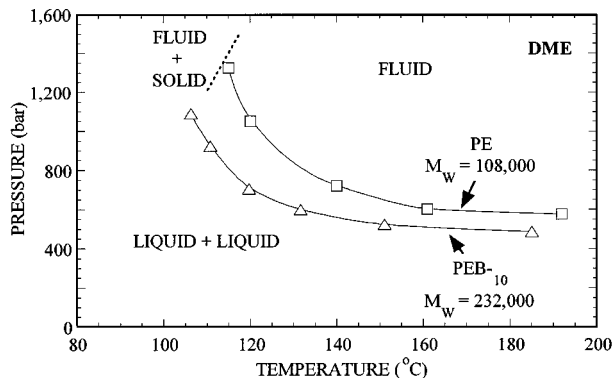


Fig. 2. High pressure phase behavior of polyethylene and poly(ethylene-co-butene)₁₀ in dimethyl ether. The concentration of polymer is 5.0 \pm 0.3 wt%; \triangle , this study; \square , Lee et al.[7].

하여 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계는 106-185 °C와 1,090 bar이하에서 구름점 상거동이 나타났으며, 폴리에틸렌-디메틸 에테르계는 온도 115 °C와 압력 약 1,350 bar에서 유체+고체 상태를 보였다[7]. 두 곡선을 비교한 결과 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계보다 폴리에틸렌-디메틸 에테르계가 더 높은 곡선을 보였다. 이러한 현상은 비극성 고분자인 폴리에틸렌과 약극성 고분자 공중합체인 poly(ethylene-co-butene)₁₀의 물리적 특성에서 기인한 것으로 생각한다. 비극성인 polyethylene은 극성인 디메틸 에테르 (1.3D)[16]와의 친화력이 약극성인 butene을 포함하는 poly(ethylene-co-butene)₁₀ 보다 작을 것이다. 따라서 약극성인 poly(ethylene-co-butene)₁₀이 polyethylene보다 낮은 압력에서 상변이를 보인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계와 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계의 고온, 고압 상거동을 나타내었다. 두 계를 유사한 온도와 압력 범위 내에서 서로 비교 하였는데, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계가 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계보다 약 50-100 bar 정도 낮은 상경계선이 나타났다. 디메틸 에테르(H₃C-Ö-CH₃)와 디메틸 에테르-d(D₃C-Ö-CD₃)를 비교하면 디메틸 에테르-d는 디메틸 에테르에 비해 무겁고 극성이 작기 때문에 용해도가 낮은 것으로 생각된다.

Fig. 4는 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계와 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계의 상거동을 압력-온도관계로 나타내었다. 그림에서 아래쪽 실선은 디메틸 에테르의 증기압 곡선이며, 점성 원형은 디메틸 에테르의 임계온도 및 임계압력이다. 곡선아래쪽은 액체+액체(liquid+liquid)이며 곡선 위쪽은 유체(fluid) 상태이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계는 온도 106-

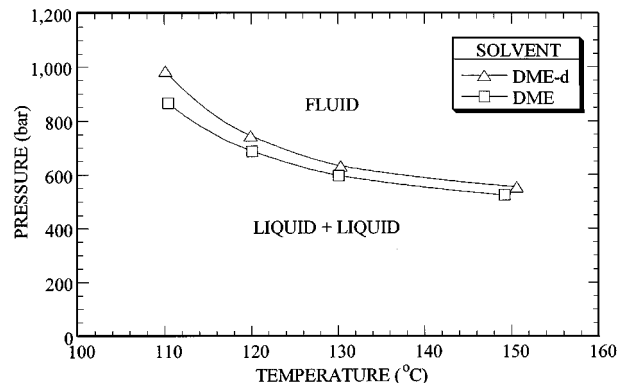


Fig. 3. Comparison in phase behavior poly(ethylene-co-butene)₁₀ in DME and DME-d. The concentration of polymer is 5.0 \pm 0.3 wt%.

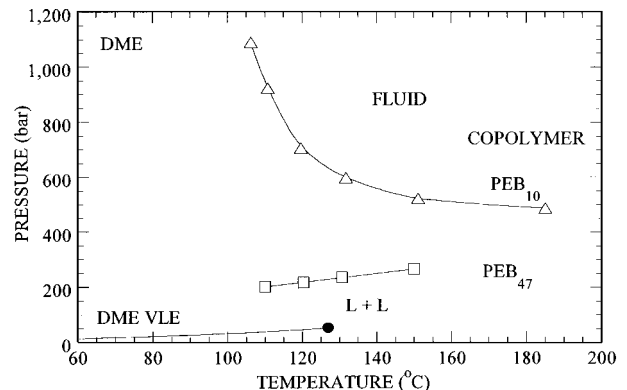


Fig. 4. Phase behavior of poly(ethylene-co-butene)₁₀ and poly(ethylene-co-butene)₄₇ in DME. The concentration of polymer is 5.0 \pm 0.3 wt%.

185 °C와 압력 486-1,090 bar범위에서 구름점이 나타났으며, poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계는 110-150 °C와 201-265 bar 압력범위에서 용해되었다. 동일한 용매에 대해 공중합체의 두 곡선 중에서 poly(ethylene-co-butene)₄₇ 곡선이 poly(ethylene-co-butene)₁₀에 비해 훨씬 낮은 압력으로 나타났는데, 이는 공중합체내의 부텐(butene)의 함량에 따른 고분자의 극성변화에 원인이 있을 것이다. 또한 부텐의 쌍극자 모멘트가 0.3D[16]로서 약한 극성을 가지고 있어 함량이 증가하면 에틸렌-부텐 공중합체의 분자와 분자사이의 자유부피가 감소함으로서 용해압력이 낮게 나타난 것으로 사료된다. 이는 다른 연구자들[7, 17]에 의해서도 얻어낸 바 있다.

3.2. 순수물 및 혼합물 밀도

Fig. 5는 디메틸 에테르에 대해 순수물 밀도를 압력-밀도 관계로 나타냈는데, 측정온도 범위는 110, 120, 130 및 150 °C에서 압력은 2,415 bar까지 실험을 수행하여 자료를 얻었으며, Table 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 압력이 증가할수록 밀도도 증가하였으며, 압력이 700 bar이하에서는 밀도가 급격히 변화하였으나, 700 bar이상에서는 서서히 증가함을 보였다. 또한 온도가 증가할수록 밀도는 감소하였고, 압력이 약 700 bar이하에서는 온도가 증가할수록 더욱 큰 변화를 보였다. 낮은 압력일수록 밀도의 변화가 큼을 보여주는 것으로 이런 현상은 일반적인 상태식에서도 흔히 볼 수 있는 경향이다.

Fig. 6은 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계의 압력-밀도 관계에 대한 혼합물 밀도를 Table 2에 나타내었으며, 이는 상거동압력 이상에서 측정하였다. Poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계의 혼합물 밀도는 온도 110, 120, 130 및 150 °C와 277-2,415 bar 압력범위에서 실험하였으며, 혼합물 밀도는 압력이 증가함에 따라 온도 110 °C 일 때

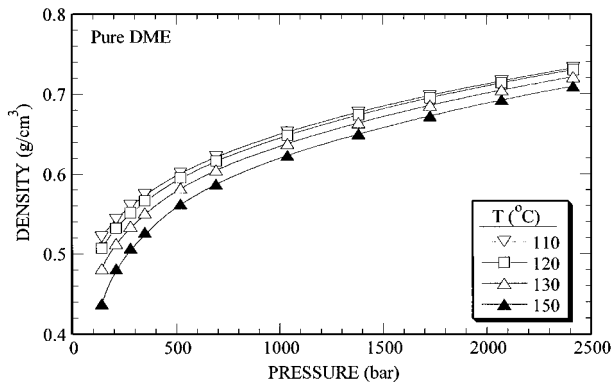


Fig. 5. Density of pure DME at temperatures of 110 °C, 120 °C, 130 °C, and 150 °C.

Table 1. Experimental densities of pure DME obtained in this study

Pressure (bar)	Density(g/cm ³)			
	110 °C	120 °C	130 °C	150 °C
139.7	0.521	0.507	0.482	0.438
208.6	0.543	0.532	0.513	0.481
277.6	0.560	0.552	0.535	0.507
346.6	0.575	0.566	0.551	0.527
691.4	0.601	0.595	0.582	0.562
519.0	0.622	0.616	0.605	0.588
1036.2	0.653	0.648	0.638	0.623
1381.0	0.677	0.674	0.664	0.650
1725.9	0.698	0.695	0.686	0.673
2070.7	0.716	0.714	0.705	0.693
2415.5	0.733	0.730	0.722	0.710

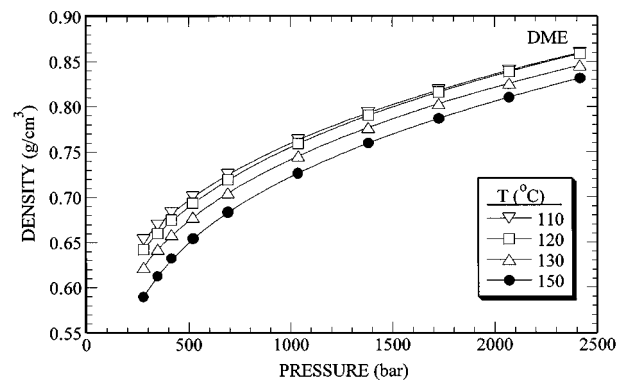


Fig. 6. Density of DME-poly(ethylene-co-butene)₄₇ at 110 °C, 120 °C, 130 °C, and 150 °C and pressure up to 2,415 bar. The concentration of polymer is 5.0±0.3 wt%.

Table 2. Experimental densities of poly(ethylene-co-butene)₄₇-DME obtained in this study

Pressure (bar)	Density(g/cm ³)			
	110 °C	120 °C	130 °C	150 °C
277.6	0.653	0.642	0.623	0.590
346.6	0.669	0.660	0.643	0.612
415.5	0.683	0.675	0.659	0.632
519.0	0.701	0.694	0.678	0.655
691.4	0.725	0.719	0.705	0.684
1036.2	0.763	0.759	0.746	0.727
1381.0	0.793	0.790	0.777	0.760
1725.9	0.818	0.816	0.803	0.787
2070.7	0.840	0.839	0.826	0.811
2415.5	0.860	0.859	0.846	0.831

0.653-0.860 g/cm³이며, 120 °C 일 때 0.642-0.859 g/cm³이고, 130 °C 일 때는 0.623-0.846 g/cm³이며, 150 °C 일 때 0.590-0.831 g/cm³이었다. 이러한 경향은 순수물 디메틸 에테르의 밀도와 비슷한 경향으로 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 압력이 증가할수록 혼합물 밀도는 증가하였으며, 온도가 증가할수록 혼합물 밀도는 감소하였다.

Fig. 7과 Table 3은 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계의 혼합물 밀도를 나타내었으며, 실험에 나타난 자료는 용해압력(단일상) 이상에서 수행된 자료이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 혼합물 밀도는 감소하였으며, 압력이 증가함에 따라 혼합물 밀도는

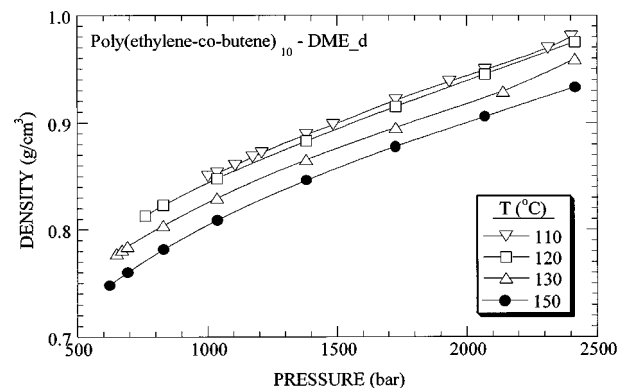
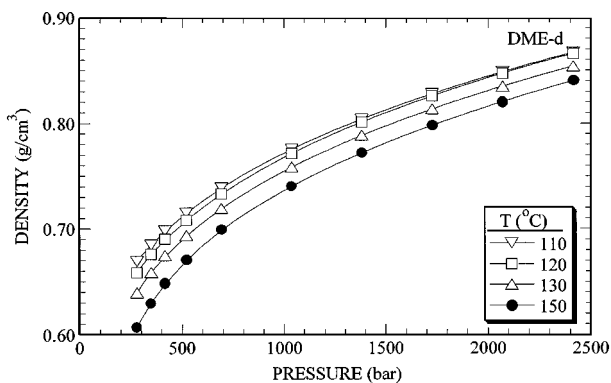


Fig. 7. Density of DME-d-poly(ethylene-co-butene)₁₀ at 110 °C, 120 °C, 130 °C, and 150 °C and pressure up to 2,415 bar. The concentration of polymer is 5.0±0.3 wt%.

Table 3. Experimental densities of poly(ethylene-co-butene)₁₀-DME-d obtained in this study

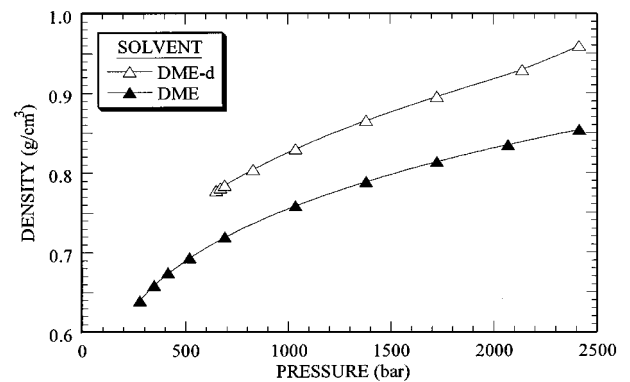
Pressure (bar)	Density(g/cm ³)			
	110 °C	120 °C	130 °C	150 °C
622.4				0.748
650.0			0.778	
670.7			0.781	
691.4			0.785	0.760
760.3		0.813		
829.3		0.823	0.804	0.782
1001.7	0.850			
1036.2	0.857	0.848	0.830	0.809
1105.2	0.860			
1174.1	0.868			
1280.6	0.872			
1381.0	0.889	0.883	0.866	0.846
1484.5	0.898			
1725.9	0.921	0.915	0.896	0.878
1932.8	0.938			
2070.7	0.949	0.945		0.906
2139.7			0.929	
2312.1	0.969			
2401.7	0.980			
2415.5		0.975	0.959	0.933

**Fig. 8. Density of DME-d-poly(ethylene-co-butene)₄₇ at 110 °C, 120 °C, 130 °C, and 150 °C and pressure up to 2,415 bar. The concentration of polymer is 5.0±0.3 wt%.****Table 4. Experimental densities of poly(ethylene-co-butene)₄₇-DME-d obtained in this study**

Pressure (bar)	Density(g/cm ³)			
	110 °C	120 °C	130 °C	150 °C
277.6	0.669	0.659	0.640	0.607
346.6	0.685	0.676	0.659	0.630
415.5	0.698	0.690	0.675	0.649
519.0	0.715	0.708	0.694	0.671
691.4	0.739	0.733	0.720	0.699
1036.2	0.776	0.772	0.759	0.740
1381.0	0.804	0.801	0.789	0.772
1725.9	0.828	0.826	0.814	0.798
2070.7	0.849	0.847	0.835	0.821
2415.5	0.867	0.866	0.854	0.840

거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8과 Table 4는 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르-d계의

**Fig. 9. Density of poly(ethylene-co-butene)₁₀ in DME and DME-d at 130 °C.**

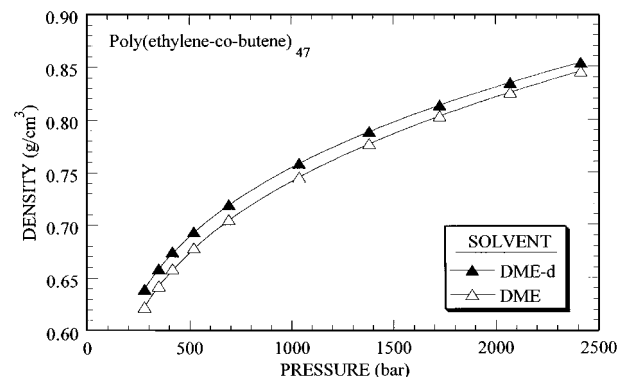
혼합물 밀도를 얻었으며, 온도는 110, 120, 130 및 150 °C와 압력 277-2,415 bar범위에서 수행되었다. 압력이 증가함에 따라 온도 110 °C 일 때 0.669-0.867 g/cm³이며, 온도 120 °C일 때 0.659-0.866 g/cm³이고, 온도 130 °C일 때 0.640-0.854 g/cm³이며, 온도 150 °C일 때 0.607-0.840 g/cm³ 이었다. 압력이 약 700 bar이하에서는 혼합물 밀도가 현저한 차이를 보 이면서 급한 기울기로 나타났으며, 700 bar이상에서는 선형적으로 밀도가 증가함을 보였다.

Fig. 9는 130 °C에서 poly(ethylene-co-butene)₁₀ 공중합체에 디메틸 에테르와 디메틸 에테르-d를 서로 비교하여 나타내었으며, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계에 비해 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계가 약 1,500 bar에서 밀도는 약 0.08 g/cm³의 큰 차이를 보였다. 이러한 현상은 앞서 기술한 디메틸 에테르에 비해 디메틸 에테르-d가 무거운 용매인 까닭으로 사료된다.

Fig. 10은 poly(ethylene-co-butene)₄₇ 공중합체내에 디메틸 에테르와 디메틸 에테르-d의 혼합물 밀도를 온도 130 °C에서 비교하여 나타내었 으며, 전체 압력범위에서 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르-d의 혼합물 밀도가 약 0.01 g/cm³ 높게 나타났다. 이는 Fig. 9에서 나타낸 poly(ethylene-co-butene)₁₀ 공중합체에 비해 혼합물 밀도차이가 현저히 감소 하였음을 알 수 있는데, 이러한 현상은 공중합체내의 부텐의 함량에 의해 나타난 것으로 판단된다. 약간 극성인 부텐의 함량이 증가하면 부텐-부텐(극성-극성) 상호작용(interaction)보다 부텐-에틸렌(극성-비극성)이 강한 상호작용의 수가 많기 때문에 나타난 현상이다.

4. 결 론

본 실험은 고분자 공정에 필요한 기초자료로서, 초임계 용매인 디메

**Fig. 10. Density of poly(ethylene-co-butene)₄₇ in DME and DME-d at 130 °C.**

틸 에테르와 디메틸 에테르-d를 포함한 poly(ethylene-co-butene) 공중합체와의 상거동과 혼합물 밀도를 측정하였다. Poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르계의 상거동 실험은 온도 106-185 °C와 압력 486-1,100 bar에서 나타났으며, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르와 poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계의 구름점 곡선은 온도 110-150 °C 사이에서 약 1,000 bar 이하에서 보였다. 또한 디메틸 에테르를 포함한 poly(ethylene-co-butene)₁₀과 poly(ethylene-co-butene)₄₇의 상거동도 서로 비교하였다.

순수물 디메틸 에테르의 밀도는 온도 110 °C, 120 °C, 130 °C 및 150 °C에서 압력 139-2,415 bar 범위에서 얻었으며, 이때 혼합물 밀도는 0.438-0.733 g/cm³이었다. 또한 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계 및 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르-d계에 대하여 110 °C, 120 °C, 130 °C 및 150 °C 온도와 용해된 압력에서부터 2,415 bar까지 각각 혼합물 밀도를 얻었다.

세 가지 계인 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르계, poly(ethylene-co-butene)₁₀-디메틸 에테르-d계 및 poly(ethylene-co-butene)₄₇-디메틸 에테르-d계는 압력이 증가할수록 혼합물 밀도는 증가하였으며, 온도가 감소함에 따라 혼합물 밀도는 증가함을 알 수 있다. 또한 압력이 약 700 bar 이하에서는 급격한 기울기로서 혼합물 밀도가 증가하였고 700 bar 이상에서는 선형적으로 혼합물 밀도가 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Bridgman, P. W. : *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **66**, 185(1931).
2. Gehrig, M. and Lentz, H.: *J. Chem. Thermodynamics*, **11**, 291(1979).

3. Eastal, A. J. and Woolf, L. A.: *Int. J. Thermophysics*, **8**, 231(1987).
4. Buback, M. and Kowollik, C.: *Macromolecules*, **32**, 1445(1999).
5. Takahashi, M., Tashiro, K. and Amiya, S.: *Macromolecules*, **32**, 5860(1999).
6. Tuminello, W. H., Dee, G. T. and McHugh, M. A.: *Macromolecules*, **32**, 1506(1999).
7. Lee, S. H., LoStracco, M. A., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: *J. Phys. Chem. B.*, **98**, 4055(1994).
8. Pan, C. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2842(1999).
9. Asseal, M. J., Dymond, J. H. and Exadakilou, D.: *Int. J. Thermophysics*, **15**, 155(1994).
10. Xiong, Y. and Kiran, E.: *Polymer*, **36**, 4817(1995).
11. Conway, S. E., Byun, H. S., McHugh, M. A., Wang, J. D. and Mandel, F. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, accepted 2000.
12. DiNoia, T. P., Kirby, C. F., Zanten, J. H. and McHugh, M. A.: *Macromolecules*, to be submitted 2000.
13. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, F. O. and Buback, M.: *Macromolecules*, **29**, 1625(1996).
14. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: *Fluid Phase Equilibria*, **167**, 113(1999).
15. Byun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, accepted 2000.
16. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Liquids and Gases," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
17. Gress, C. J., Stein, F. P. and Radosz, M.: *Macromolecules*, **27**, 4981(1994).