

이성분 폴리에틸렌/부탄과 폴리에틸렌/디메틸 에테르계의 고압 상거동

전 남 석 · 변 현 수[†]

여수대학교 화학공학과

(1999년 5월 14일 접수, 1999년 6월 30일 채택)

High Pressure Phase Behavior in the Binary Polyethylene/Butane and Polyethylene/Dimethyl Ether Systems

Nam-Seok Jeon and Hun-Soo Byun[†]

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

(Received May 14, 1999; accepted June 30, 1999)

요약: 본 연구는 고압하에서 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄(butane)과 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르(dimethyl ether)계에 대한 상거동 실험을 수행하였다. 폴리에틸렌/부탄계는 $M_w = 700, 1000$ 및 2000 의 각 중량분자량에 대해 농도를 증가시키면서 압력-온도관계를 나타내었다. 각 중량분자량의 농도가 증가함에 따라 온도와 압력이 증가하다 농도가 약 16 wt % 이상에서 압력이 감소함을 보였다. 또한 각 분자량에 대해 폴리에틸렌의 양을 약 5 wt % 첨가하여 상거동을 압력-온도관계로 나타내었으며, $M_w = 700, 1000$ 및 2000 으로 분자량이 증가함에 따라 압력이 증가함을 보였다. 폴리에틸렌/디메틸 에테르계는 각각의 분자량에 따라 상거동을 나타내었으며, 온도 약 $120 \sim 220$ °C 범위에서 압력 $40 \sim 290$ bar 범위로 나타났다. 폴리에틸렌/디메틸 에테르계의 압력-온도관계는 폴리에틸렌의 분자량이 증가함에 따라 온도와 압력도 증가하였으며, 각 분자량에 따른 압력차는 60 bar 정도로 나타났다. 또한 각 분자량에 따라 약 5 wt % 일정량의 폴리에틸렌에 대한 폴리에틸렌/부탄과 폴리에틸렌/디메틸 에테르계를 비교한 결과 압력차는 약 25($M_w = 700$), 약 90($M_w = 1000$) 및 약 100 bar($M_w = 2000$)의 간격으로 나타났다.

Abstract: In this paper, high pressure phase behavior in the binary polyethylene/butane and polyethylene/dimethyl ether has been studied. The pressure-temperature diagrams in polyethylene/butane were shown by increasing concentration for molecular weight standards, that is, $M_w = 700, 1000$ and 2000 . It is found that the temperature and the pressures go up with increasing in concentrations for each molecular weight, but the latter lower in concentrations over 16 wt % polyethylene. In addition, the phase behaviors for each molecular weights with about 5 wt % polyethylene are shown in pressure-temperature, and pressures increase with increasing in molecular weight($M_w = 700, 1000$, and 2000). The phase behaviors in polyethylene/dimethyl ether are determined according to its molecular weight, and are shown for a range of pressures of $40 \sim 280$ bar and temperatures of about $120 \sim 220$ °C. It is shown that in pressure-temperature of polyethylene/dimethyl ether the pressure increases with increasing in polyethylene molecular weight, and the difference in pressure for each molecular weight shows by about 60 bar. The gap in pressure between polyethylene/butane and polyethylene/dimethyl ether system with 5 wt % polyethylene for each molecular weight standards indicates about 25(700), 90(1000), and 100 bar(2000), respectively.

Keywords: Polyethylene/butane system, Polyethylene/dimethyl ether system, High pressure phase behavior, Pressure-temperature diagram

1. 서 론

근래 들어 국내외적으로 고분자 물질의 수요증가와 공정개발에 관한 관심이 증가하고 있다. 그리고 고분자 특성과 새로운 물질 개발등의 다양한 연구가 진행되어 왔다. 특히 폴리에틸렌에 대한 관심은 지난 50년 전에 처음으로 알려진 이래로 꾸준히 연구되어 오고 있다. 이러한 폴리에틸렌에 관한 연구는 분자량이 낮은 물질에서부터 고분자량에 이르기까지 다양한 물질개발을 하기 위해서는 고분자에 대한 물리화학적 성질과 특성에 관한 정보가 중요하다. 이러한 특성들은 고분자-용매계의 혼합물 상거동 실험을 통하여 얻을 수 있다. 이와 관련된 연구는 폴리에틸렌-용매 상거동을 다수의 연구자들에 의해 연구되어졌다[1-5]. 1963년에 Ehrlich와 Kurpen[3]은 폴리에틸렌-에탄, -프로판, -부탄계들에 대해 구름점

을 얻은 실험을 하였으며, 1983년에 de Loos 등[4]은 폴리에틸렌과 에틸렌계에 대한 상거동을 분자량의 영향에 대해 실험을 수행한 바 있다. 이 연구는 폴리에틸렌의 분자량이 $M_w = 3700, 9200, 55000$ 및 118000 으로 증가함에 따라 구름점의 압력이 증가한 것으로 나타나 있다. 최근에는 Hasch[5]는 폴리에틸렌-에탄, -에틸렌, -프로판, -프로필렌, -1-부텐 및 -부탄계들에 관하여 상거동 실험을 하였다. 이는 $M_w = 106000$ 인 폴리에틸렌으로 중량분자량이 클수록 상거동의 압력도 높게 측정되었음을 알 수 있다. 또한 Xiong과 Kiran은 폴리에틸렌과 부탄계에 대해 고압 상거동을 나타내었으며, $M_w = 2150, 16400, 108000$ 및 420000 의 중량분자량의 영향과 LCST모양의 거동이 보임을 나타내었다[6].

고압 상거동에서 고분자의 용해도 측정과 예측, 특히 초임계유체 근처에서의 고분자물질에 대한 관심이 증가하고 있다. 초임계용매를 이용한 고분자물질에 대한 상평형 자료는 드문 편이며, 이러한 자료는 초임계 유체를 이용한 새로운 분리기술개발을 이해하는 데 중요하다. 최근에는 이성분계에서 다성분계로 전환하여 실험이 이

[†] 주 저자 (e-mail: hsbyun@yosu.ac.kr)

투어지고 있으며, 용매의 임계온도와 임계압력이상에서 농도변화에 대한 연구가 대부분 많이 이루어지고 있다. 특히 다성분계의 상거동에 대한 실험 및 이론적인 해석은 복잡하고 이해하기가 쉽지 않다. 따라서 먼저 이성분계에 대한 실험적인 해석이 선행되어야 할 것이다.

본 연구의 목적은 고압에서 이성분계인 폴리에틸렌/부탄과 폴리에틸렌/디메틸 에테르계에 대한 상거동을 측정하여 분자량에 따른 압력의 영향, 비극성(고분자)/비극성(용매)계와 비극성/극성계에 대한 용매의 영향과 폴리에틸렌에 대한 농도의 영향등을 실험적으로 해석하기 위함이다. 따라서 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄계와 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르계에 대한 상거동을 측정하였다. 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄계는 중량분자량에 따른 영향과 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)의 농도에 관한 영향에 대해 나타내었다. 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄계의 압력은 약 180 bar까지 온도는 120~190 °C 범위내에서 구름점이 나타났다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르계도 각 중량분자량에 따른 상거동을 압력-온도(P-T)관계를 나타내었다. 압력-온도관계 그림을 이용하여 압력-농도(P-x)관계도 보였다. 폴리에틸렌의 일정량 농도(~5 wt %)에 따른 디메틸 에테르와의 구름점을 나타내었으며, 분자량이 증가함에 따라 압력이 증가함을 알 수 있었다. 그리고 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄계와 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르계와의 비교한 압력-온도관계를 나타내었다. 이러한 고분자물질에 대한 상거동 실험결과를 열역학적으로 해석하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시 약

본 연구에 사용된 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)은 Polyscience, Inc.의 제품을 그대로 사용하였으며, 용매인 부탄과 디메틸 에테르는 (주)대림에서 순도 98.0%의 제품을 공급받아 그대로 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치도는 Figure 1과 같다. Figure 1은 고압 상평형 실험장치로서, 이에 대해 간단히 기술하고자 한다. 본 실험 장치는 상온, 상압에서 250 °C와 1380 bar까지의 온도, 압력범위에서 상거동 실험을 할 수 있는 가변부피 투명조인 정지형(static type) 장치를 사용하였다[7]. 중요한 부분 중의 하나인 가변 부피 투명조는 투명조 자체, 투명한 사파이어 유리 및 피스톤으로 구성되어 있다. View cell장치의 재질은 고강도를 지닌 오스테나이트인 스테인레스 합금 Nitronic® 50(Armco Specialty Steels Corp., I.D: 1.59 cm, O.D: 7.0 cm, Length: 23 cm)으로서, 사용가능 부피(working volume)는 ~28 cm³이다.

혼합물의 압력을 측정하기 위해 압력게이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124914)를 사용하였으며, 이때 허용오차는 ± 1.3 bar 범위내이다. 가변부피 투명조 내부의 피스톤에 의해 압축되어진 압력이 측정되어지는 장치이다. 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)는 물에 의해 압력을 발생시키며, 발생된 압력은 압력게이지에 의해 측정된다. 투명조의 일정온도를 유지시키기 위해 공기항온조의 온도조절은 PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX9)를 설치하여 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이때 항온조 내의 온도는 ± 0.2 °C 내의 오차로 유지되었다. 투명조의 온도측정은 디지털 멀티미터(YOKOGAWA, Model 7563, accuracy $\pm 0.005\%$)에 RTD(platinum resistance

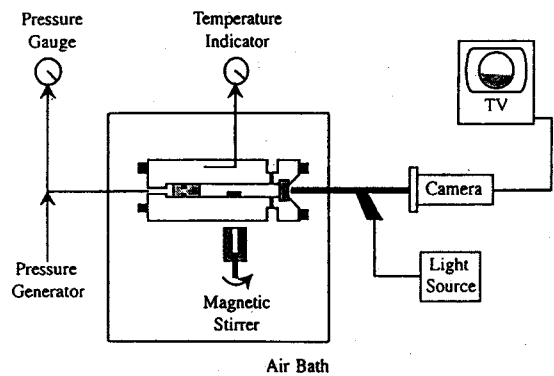


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus used to polymer-solvent phase behavior.

thermal: Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다.

투명조 내부를 관찰할 수 있는 장치 구성은 Borescope, C-Mount 아답터 및 비디오 모니터로 되어 있다. 투명조 내부에서 일어나는 혼합물의 현상을 사파이어 유리로 통하여 외부에 설치되어 있는 borescope(Olympus Corp., Model R100-038-000 -50)에 의해 관찰되는데, 이와 연결된 C-Mount 아답터(WATEC Co., Model WAT-202B)를 사용하여 비디오 모니터(Samsung, Model SPM-14HC)를 통하여 유체의 현상을 볼 수 있게 하였다. 이때 연결된 Fiberoptic 케이블은 고밀도 조명기(Olympus Optical Co., Model ILK-5)와 투명조 내에 투과 빛을 borescope에 전달하기 위해 연결되어 있는 것이다.

실험방법은 먼저 투명조 내부의 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 purge하고 난 후 원하는 용매로서 3~4회 정도 purge한다. 다음 시료물질을 약 0.3 g(허용오차: ± 0.002 g) 저울에 측정하여 투명조내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 원하는 용매를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 약 50 cc 고압용기에 용매를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 약 5~7 g(허용오차: ± 0.002 g)을 주입한다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상에 도달시키기 위하여 임의의 압력에 일정하게 두고 온도를 적당한 온도까지 계속 증가시키면서 투명조내의 magnetic bar를 서서히 움직여 본다. 만약 본 연구에서 수행된 폴리에틸렌과 용매가 서서히 용해되어 원활하게 magnetic bar가 움직여지면 적당한 압력까지 올려 하나의 상으로 만든다. 하나의 상에 도달하였다면 혼합물에 온도와 압력을 그대로 두고 상평형에 도달시킨다. 이때 상평형에 도달하는 시간은 적어도 30분 이상이 소요된다. 만약 상평형에 도달하였다면 임의의 온도에서 구름점(cloud point)에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. 투명조내의 현상에서 구름점을 얻은 후, 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으므로 반복 실험은 원하는 온도에서 계속 가능하다. 이때 하나의 점을 얻은 데 최소한 3회 이상의 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

3. 실험결과

본 연구에서 사용한 용매는 부탄과 디메틸에테르로 이에 관련된 임계 물성치, 편극성 및 쌍극자모멘트를 Table 1에 나타내었다[8]. 고분자 물질에 극성과 비극성의 용매가 직접적으로 반응에 영향을 미치는 것은 쌍극자 모멘트와 편극성인데, 그 차이는 부탄의 경우 비극성 용매로서 쌍극자모멘트가 거의 0이나 디메틸 에테르는 극성으로 쌍극자 모멘트가 1.3D이고, 편극성은 부탄의 경우 81.4×10^{-25} cm³인 반면 디메틸 에테르는 52.2×10^{-25} cm³을 가짐을

Table 1. Physical and Thermodynamic Properties of the Solvent Used in this Study[8]

solvent	Critical temp. (°C)	Critical press. (bar)	Critical density (g/cm ³)	Polarizability (10 ²⁵ cm ³)	Dipole moment (D)
n-butane	152.1	38.0	0.228	81.4	~0.0
dimethyl ether	126.8	53.0	0.258	52.2	1.3

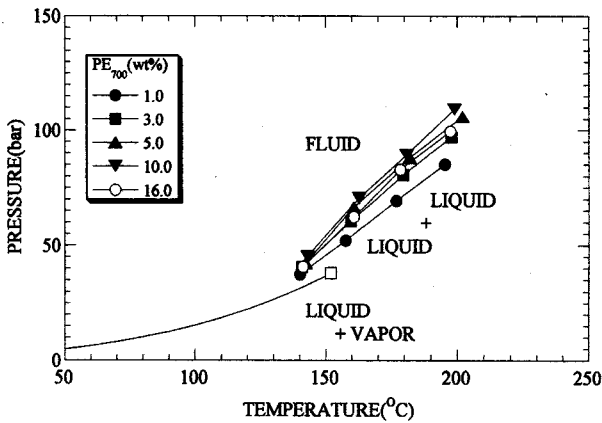


Figure 2. Effect of the concentration of polyethylene($M_w = 700$) on the cloud point curves of polyethylene($M_w = 700$)/butane system.

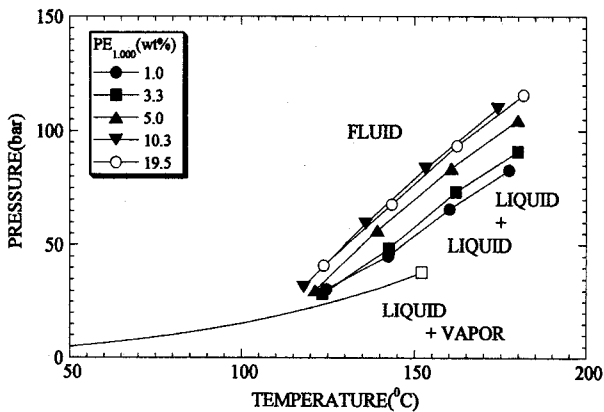


Figure 3. Effect of the concentration of polyethylene($M_w = 1000$) on the cloud point curves of polyethylene($M_w = 1000$)/butane system.

알 수 있다. 고분자 물질인 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)은 선형적인 비극성물질로서 흔히 비극성인 용매에 반응이 잘 이루어진다. 따라서 이에 관한 연구를 위해 비극성/비극성과 비극성/극성계에 대한 해석을 하고자 한다.

3.1. 폴리에틸렌/n-부탄계에 대한 상거동

중량분자량(M_w)이 700, 1000 및 2000인 폴리에틸렌과 부탄과의 상거동을 Figure 2~4에 나타내었다. Figure 2는 폴리에틸렌($M_w = 700$)/부탄계에 대해 상거동을 농도에 따른 압력과 온도관계로 나타내었다. 폴리에틸렌의 농도는 약 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 및 16.0 wt % 량에 따라 구름점을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 구름점 위부분은 유체상으로서 하나의 상(1-phase)으로 이루어져 있다. 실선은 부탄의 증기압 곡선이며, 빈사각형은 부탄의 임계점($T_c =$

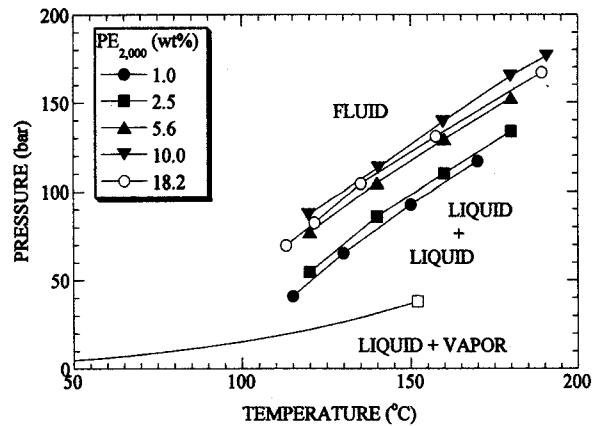


Figure 4. Phase behavior of the concentration of polyethylene ($M_w = 2000$) on the cloud point curves of polyethylene($M_w = 2000$)/butane system.

152.1 °C, $P_c = 38.0$ bar)을 나타내었다[8]. 용매인 부탄의 증기압 곡선 위부분은 액체 + 액체(2-phase)부분이고 아래부분은 기체 + 액체(2-phase)영역을 나타내고 있다. Figure 2에서 농도가 증가함에 따라 압력이 증가함을 알 수 있고, 온도가 약 200 °C에서 140 °C로 감소함에 따라 압력도 약 110 bar에서 40 bar까지 감소함을 알 수 있었다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 700$)의 농도를 10.0 wt %에서 16.0 wt %로 증가시켜 본 결과 오히려 5 wt % 이하의 압력으로 감소하는 현상이 나타났다. 이는 압력-농도곡선에서 잘 알려져 있는 관계로 약 5 wt %에서 15 wt % 사이에서 변곡현상이 일어남을 알 수 있다[10].

Figure 3은 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/부탄계에 대한 상거동을 나타내었다. 이때 폴리에틸렌($M_w = 1000$)의 농도를 1.0 wt %에서 19.5 wt %까지 증가시키면서 용해도 관계를 나타내었다. 폴리에틸렌($M_w = 1000$)의 농도를 10.3 wt %까지 증가함에 따라 압력이 증가함을 알 수 있고, 19.5 wt % 농도 내에서 압력이 감소하는 것으로 나타난다. Figure 3에서 보는 바와 같이 온도를 약 180 °C에서 약 120 °C로 감소함에 따라 압력도 약 120 bar에서 약 30 bar까지 감소함을 알 수 있다. 따라서 온도 120~180 °C 범위에서 압력-온도 곡선은 양의 기울기를 가지는 것으로 나타났으며, 이는 전형적인 저임계용액온도(Lower Critical Solution Temperature: LCST)경계임을 알 수 있다[11]. 폴리에틸렌($M_w = 1000$)이 폴리에틸렌($M_w = 700$)보다 약 15 bar 정도 높게 나타났다. 이는 중량 분자량이 증가함에 따라 나타나는 현상이다. Kiran 등[6]의 실험결과에 의하면 $M_w = 108000$ 인 경우에 대해 농도를 증가시키므로써 압력이 증가하다 약 5 wt %에서 압력이 오히려 감소함을 보여주고 있다. 이러한 경향은 본 연구에서 수행한 실험결과와 유사한 결과로 나타남을 알 수 있다.

Figure 4는 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/부탄계의 구름점을 압력-온도관계를 실험을 수행하여 얻었다. 폴리에틸렌($M_w = 2000$)와 부탄의 혼합물에서 일정량 부탄내에 폴리에틸렌($M_w = 2000$)의 농도의 변화를 알아보기 위해 약 1.0~18.2 wt % 범위에서 나타내었다. 폴리에틸렌($M_w = 700$)과 폴리에틸렌($M_w = 1000$)같이 양의 기울기를 가지며, 전형적인 LCST경계를 이루고 있다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 2000$)의 농도가 증가함에 따라 압력이 증가함을 알 수 있고 농도가 18.2 wt % 이상에서는 10.0 wt % 이하로 압력이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 압력-농도곡선에서 변곡되는 영역임을 알 수 있다. 폴리에틸렌($M_w = 1000$)의 압력-온도관계와 비교해 보면 폴리에틸렌($M_w = 2000$)이 폴리에틸렌($M_w = 1000$)보다 중량분자량이 큰

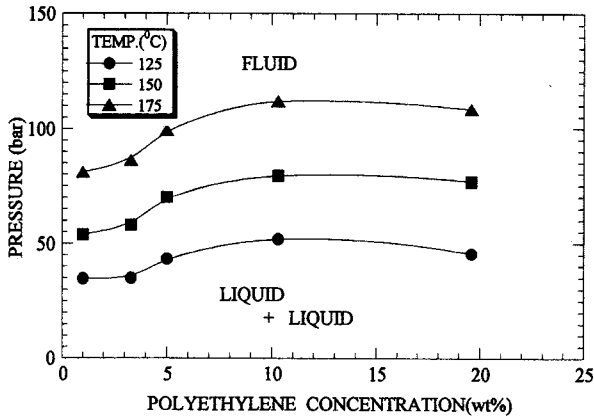


Figure 5. Pressure changes against the concentration of polyethylene ($M_w = 1000$) in butane solvent for three different temperatures.

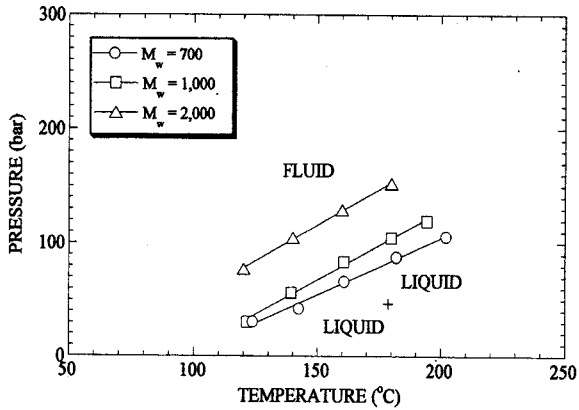


Figure 6. The cloud point behavior of polyethylene ($M_w = 700, 1000$ and 2000) dissolved in butane. The concentration of polyethylene is 5 wt %.

관계로 압력이 약 50 bar 정도로 높게 나타났다. Kiran 등[6]이 실험한 폴리에틸렌($M_w = 2150$)/부탄계와 비교하면 거의 동일한 압력에서 상거동이 나타났음을 알 수 있고, Hasch는 폴리에틸렌($M_w = 106000$)/부탄계에 대하여 실험한 결과 압력이 약 400 bar 근처에서 상거동이 나타남을 알 수 있었다. 이는 분자량의 차이에 의해 약 100~200 bar의 압력차를 보임을 알 수 있다[5].

Figure 5는 압력과농도(P-x)의 관계를 나타낸 것으로서 위 세 가지중 중량분자량이 1000인 폴리에틸렌에 하나만 나타내었다. Figure 3에서 나타난 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/부탄계의 상거동 자료를 이용하여 압력-농도관계를 온도 125, 150 및 175 °C에 대해 나타내었다. 온도 125 °C에서 175 °C 사이에서 폴리에틸렌의 농도를 18.2 wt %에서 약 1.0 wt % 감소함에 따라 압력은 약 115 bar에서 약 35 bar 감소함을 알 수 있고, 각 온도에 따른 압력차이는 약 30 bar이었다. Figure 5에서 폴리에틸렌($M_w = 1000$)의 농도가 약 5.0 ~18.2 wt % 범위사이에서 변곡되는 것으로 나타났으며, 이는 Figure 3에서 압력-온도 관계의 그림에서도 동일한 결과를 보였다. 이러한 결과는 Kiran 등[6]이 $M_w = 108000$ 에서 실험한 압력-농도 관계의 결과와 동일한 경향을 보임을 알 수 있다.

Figure 6은 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄계에 대한 상거동 실험을 수행한 결과로서 폴리에틸렌의 농도를 일정량 약 5 wt %로 하고 세 가지 폴리에틸렌에 대하여 비교한 결과를 나타내

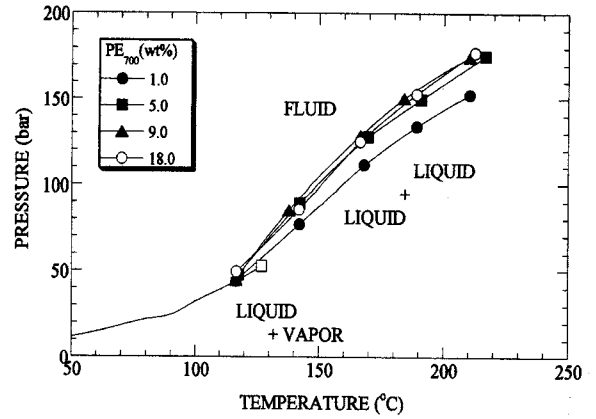


Figure 7. Effect of the concentration of polyethylene ($M_w = 700$) on the cloud point curves of polyethylene ($M_w = 700$)/dimethyl ether system.

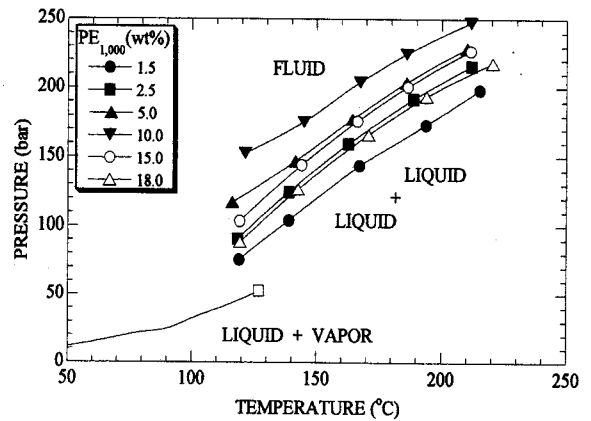


Figure 8. Effect of the concentration of polyethylene ($M_w = 1000$) on the cloud point curves of polyethylene ($M_w = 1000$)/dimethyl ether system.

었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 세 가지 모두 양의 기울기를 가지며, 중량분자량이 증가함에 따라 압력이 증가하였으며, 중량분자량이 $M_w = 700, 1000$ 및 2000 에 따라 양의 기울기는 각각 1.0, 1.2, 1.3 bar $^{\circ}C^{-1}$ 로 보였다.

3.2. 폴리에틸렌/디메틸 에테르계에 대한 상거동

폴리에틸렌($M_w = 700$)/디메틸 에테르계에 대한 상거동 실험을 수행하여 Figure 7에 압력-온도관계를 나타내었다. 중량분자량이 700인 폴리에틸렌과 디메틸 에테르와의 혼합물 상거동은 양의 기울기를 보이면서 완만한 곡선을 나타내었으며, 폴리에틸렌($M_w = 700$)의 농도 범위는 1.0~18.0 wt %에서 용해도를 보였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 폴리에틸렌($M_w = 700$) 농도가 증가하다 9.0 wt %와 18.0 wt % 사이에서 압력이 감소하였다. 이 현상은 곡선이 변곡되는 영역임을 암시해 줄을 알 수 있다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 700$)/디메틸 에테르계는 온도 약 220 °C에서 약 120 °C로 감소함에 따라 180 bar에서 약 50 bar로 감소하였다. 순성분 디메틸 에테르의 증기압 곡선에서 각 농도에 대한 상거동 곡선이 온도 약 118 °C일때 약 40 bar 압력에서 증기압곡선 위에 놓여져 있음을 알 수 있다. 따라서 이 점은 유체상태에서 액체+기체로 분리되는 곳이다. Figure 8은 폴리에틸렌($M_w = 1000$)과 디메틸 에테르와의 혼합물에 대한 구름점을 나타내었다. 폴리에틸렌($M_w = 1000$)의 농도는 1.5,

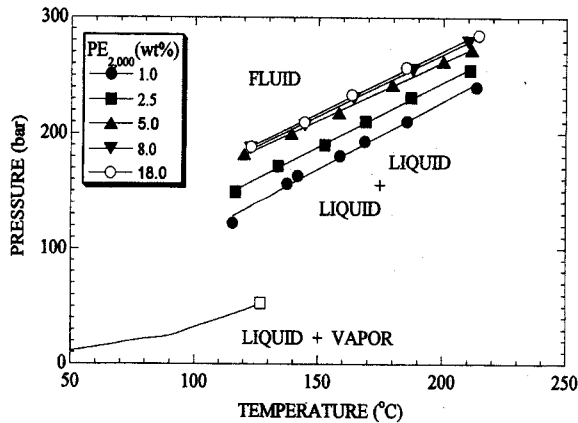


Figure 9. Effect of the concentration of polyethylene($M_w = 2000$) on the cloud point curves of polyethylene($M_w = 2000$)/dimethyl ether system.

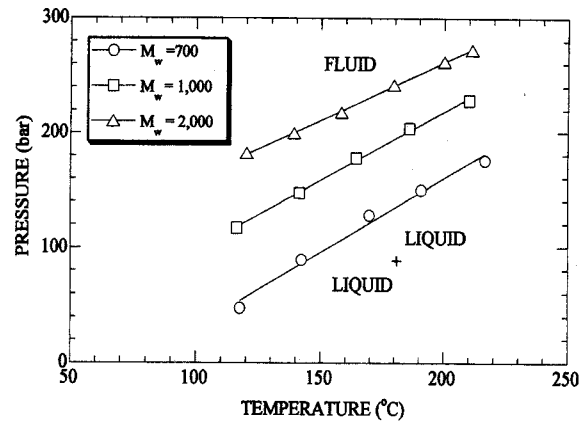


Figure 11. The cloud point behavior of polyethylene($M_w = 700, 1000$ and 2000) dissolved in dimethyl ether. The concentration of polyethylene is 5 wt %.

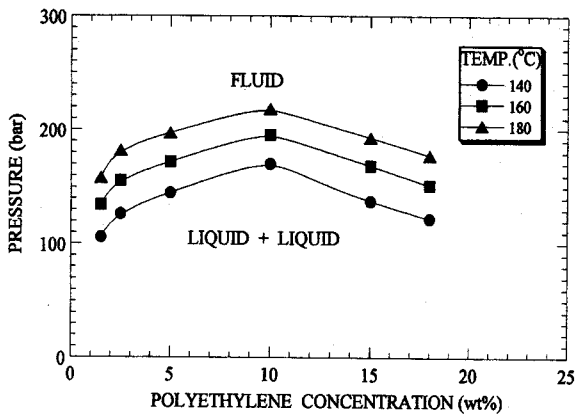


Figure 10. Pressure changes against the concentration of polyethylene($M_w = 1000$) in dimethyl ether solvent for three different temperatures.

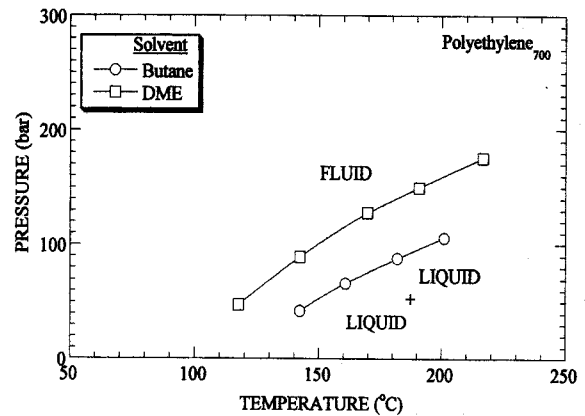


Figure 12. The cloud point behavior of polyethylene($M_w = 700$) dissolved in butane and dimethyl ether. The polyethylene concentration is 5 wt %.

2.5, 5.0, 10.0, 15.0 및 18.0 wt %에서 실험을 수행하였으며, 1.5 wt %에서 10.0 wt %까지는 압력이 증가하였으나 15.0 wt %부터 압력이 감소함을 보였다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 700$)과 폴리에틸렌($M_w = 1000$)와의 비교한 결과 중량분자량이 큰 폴리에틸렌이 더 높은 압력을 나타내었다. 이러한 현상은 중량분자량의 차이에 의해 나타난 것이다.

실험을 수행한 온도는 약 220 °C에서 약 115 °C 범위까지 하였으며, 그때 압력은 250 bar에서 약 80 bar 범위에서 나타났다. 이러한 혼합물의 상거동 곡선은 모두 양의 기울기를 보였으며, LCST경계의 곡선을 나타내었다.

또한 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/디메틸 에테르계에 대한 용해도 곡선을 Figure 9에 보였다. 이 곡선은 폴리에틸렌($M_w = 700$)과 폴리에틸렌($M_w = 1000$)보다 더 높은 압력을 나타내었으며, 압력범위는 약 280 bar에서 약 120 bar였다. 위의 경우와 마찬가지로 양의 기울기를 보였으며, 폴리에틸렌($M_w = 2000$)의 농도를 1.0에서 18.0 wt %까지 증가시켜 보았으나 압력이 증가한 것으로 나타났다. 따라서 폴리에틸렌($M_w = 2000$)에서 나타난 농도범위내에서는 변곡되는 점이 나타나지 않았다. 혼합물 상거동 곡선의 기울기는 전 농도범위에서 약 1.2 bar °C⁻¹로 나타났다.

Figure 10은 압력-농도(P-x)관계를 온도 140, 160 및 180 °C에서 나타내었다. Figure 10은 Figure 8의 압력-온도관계로부터 세

가지 온도에서 각각의 농도를 얻었다. Figure 10에서 이성분계의 혼합물 상거동 곡선 위부분을 유체상태를 의미하고 아래 부분은 액체 + 액체영역으로 구분하여 나타낸다. 온도가 높을수록 압력도 증가함을 알 수 있었다. 또한 140, 160 및 180 °C 온도에 따른 압력차는 약 20 bar임을 보였다.

폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)과 디메틸 에테르와의 혼합물 상거동을 수행하였으며, 이때 폴리에틸렌의 량은 약 5 wt %로 압력-온도관계를 Figure 11에 나타내었다. 중량분자량이 증가할수록 압력이 증가하였으며, 그 압력차는 약 50~60 bar를 보였다. 또한 중량분자량 700, 1000 및 2000에 따른 각각의 양의 기울기는 1.0, 1.2 및 1.3 bar °C⁻¹로 나타났다.

3.3. 폴리에틸렌/n-부탄과 폴리에틸렌/디메틸에테르계의 상거동 비교

폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄과 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸에테르계에 대해 비교한 상거동을 Figures 12~14에 나타내었다. 먼저 폴리에틸렌의 중량분자량이 700의 비교 결과를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서 보는 바와 같이 부탄 경우보다 디메틸 에테르의 경우가 약 50 bar 높게 나타남을 보였는데, 이는 비극성/비극성계가 비극성/극성계보다 반응이 잘 일어난다는 것이며, 따라서 부탄이 디메틸 에테르보다 더 좋은 용매

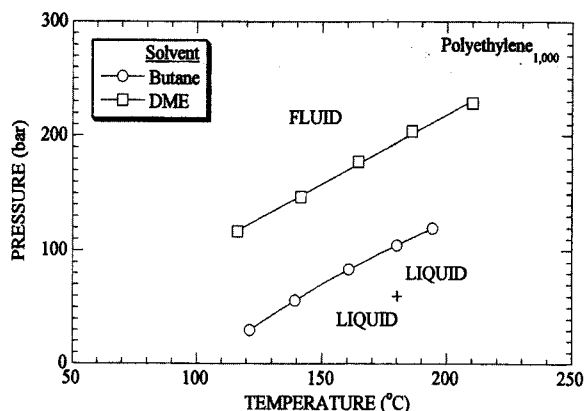


Figure 13. The phase behavior of polyethylene($M_w = 1000$) dissolved in butane and dimethyl ether. The polyethylene concentration is 5 wt %.

임이 확인되었다. 이런 현상은 폴리에틸렌/부탄계에서 폴리에틸렌-폴리에틸렌과 폴리에틸렌-부탄간의 반응이 부탄-부탄간의 반응 보다 강하기 때문에 낮은 압력에서도 실험결과를 얻을 수 있었다.

Figure 13은 중량분자량이 1000인 폴리에틸렌을 부탄과 디메틸 에테르에 대한 상거동을 비교한 것이다. 용매인 부탄과 디메틸 에테르간의 압력차는 약 90 bar였으며, 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/부탄과 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/디메틸 에테르계는 양의 기울기를 가지며 그 기울기는 모두 약 $1.2 \text{ bar } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이었다. 폴리에틸렌($M_w = 700$)에 대한 부탄과 디메틸 에테르의 압력차가 약 50 bar인 반면 폴리에틸렌($M_w = 1000$)의 압력차는 약 90 bar로서 중량분자량에 의한 압력차가 나타남을 알 수 있다.

Figure 14는 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/부탄과 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/디메틸 에테르계에 대한 실험을 압력-온도관계로 비교하여 나타내었다. 두 계는 모두 양의 기울기를 가지며, 각각의 기울기는 약 1.0(부탄)과 1.3(디메틸에테르) $\text{bar } ^\circ\text{C}^{-1}$ 으로 나타났다. 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/부탄과 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/디메틸 에테르계간의 압력차는 약 100 bar임을 알 수 있다.

4. 결 론

고압하에서 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄과 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르계에 대해 상거동 실험을 수행하였다. 폴리에틸렌($M_w = 700$)/부탄, 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/부탄 및 폴리에틸렌($M_w = 2000$)/부탄계의 구름점은 온도 약 $120 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 압력 180 bar까지 얻을 수 있었다. 폴리에틸렌의 분자량 차이에 따라 압력의 상거동이 다르게 나타났으며, 분자량이 증가함에 따라 압력도 증가한 것으로 나타났다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/부탄계의 압력-농도관계에 대한 상거동을 보였다.

폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르계는 온도 약 $120 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 압력 280 bar까지 구름점을 나타내었다. 각 중량 분자량에 따른 압력-온도관계에서 분자량이 증가함에 따라 약 1.0, 1.2 및 $1.3 \text{ bar } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 양의 기울기로 압력이 증가한 것으로

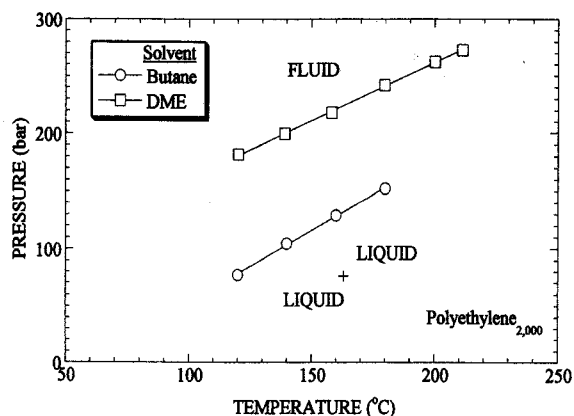


Figure 14. The cloud point behavior of polyethylene($M_w = 2000$) dissolved in butane and dimethyl ether. The polyethylene concentration is 5 wt %.

나타났다. 또한 폴리에틸렌($M_w = 1000$)/디메틸 에테르계의 압력-온도관계로부터 압력-농도관계를 온도 140, 160 및 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 얻을 수 있었다.

폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/부탄계와 폴리에틸렌($M_w = 700, 1000$ 및 2000)/디메틸 에테르계를 서로 비교한 결과 각각의 압력차는 50, 90 및 100 bar로 나타내었다. 이러한 결과는 석유화학 공정분리 및 정제와 특히 고분자 공정개발에 유용한 자료로 이용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. V. P. Saraf and E. Kiran, *J. Supercritical Fluid*, **1**, 37(1988).
2. E. Kiran, W. Zhuanc, and Y. L. Sen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 895(1993).
3. P. Ehrlich and J. J. Kurpen, *J. Poly. Sci.: Part A*, **1**, 3217 (1963).
4. T. W. de Loos, W. Poot and G.A. Diepen, *Macromolecules*, **16**, 111(1983b).
5. B. M. Hasch, "Hydrogen bonding and polarity in ethylene copolymer-solvent mixtures," Ph.D. Thesis, The Johns Hopkins University(1994).
6. Y. Xiong and E. Kiran, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1179(1994).
7. 변현수, 김중배, *공업화학*, **9**, 424(1998).
8. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids," 4th ed., McGraw-Hills Inc., New York(1987).
9. N. B. Vargaftik, "Handbook of physical properties of liquid and gases," 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin(1975).
10. C. F. Kirby and M. A. McHugh, *Chem. Rev.*, **99**, 565(1999).
11. M. A. McHugh and V. J. Krukonic, "Supercritical Fluid Extraction," 2nd, Butterworth, Boston(1993).