

Poly(ethylene-co-octene)과 탄화수소 2성분계 혼합물의 상거동에 대한 고분자 농도 및 용매의 영향

정 성 윤·김 효 준·박 경 규·이 상 호[†]

동아대학교 화학공학과

(2004년 11월 19일 접수, 2004년 12월 10일 수정 및 채택)

Effect of Polymer Concentration and Solvent on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-octene) and Hydrocarbon Binary Mixture

Sung-Yun Chung, Hyo-Jun Kim, Kyung-Gyu Park, and Sang-Ho Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received November 19, 2004, Revised & Accepted December 10, 2004)

요 약 : Poly(ethylene-co-13.8 mol% octene) (PEO_{13.8}), Poly(ethylene-co-15.3 mol% octene) (PEO_{15.3})과 분자크기와 분자구조가 각각 다른 탄화수소의 2성분계 혼합물에 대한 cloud-point, bubble-point 압력을 150 °C, 450 bar까지 측정하였다. (PEO + n-프로판), (PEO + n-부탄) 2성분계 혼합물에서 cloud-point 곡선이 측정되었고, (PEO + n-펜坦) 혼합물에서는 cloud-point와 bubble-point 곡선이 모두 측정되었다. (PEO + 시클로펜坦), (PEO + 시클로헥산), (PEO + 시클로헵坦), (PEO + 시클로옥坦) 2성분계 혼합물에서는 bubble-point 곡선이 측정되었다. (PEO + 탄화수소) 2성분계의 압력-조성 등온곡선과 온도-조성 등압곡선은 PEO의 농도가 약 5 wt%일 때 각각 최고점과 최저점을 가졌다. (PEO + 탄화수소) 2성분계는 PEO 농도가 5 wt%에서 임계조성을 가진다. PEO는 n-알칸과 시클로알칸 용매에서 LCST 유형의 상거동을 보여주며, 탄화수소의 분자크기가 증가할수록 PEO의 녹는 압력은 감소하였고 용해도는 증가하였다.

ABSTRACT : Cloud-point and bubble-point curves for poly(ethylene-co-13.8 mol% octene) (PEO_{13.8}) and poly(ethylene-co-15.3 mol% octene) (PEO_{15.3}) were determined up to 150 °C and 450 bar in hydrocarbons which have different molecular size and structure. Whereas (PEO_{15.3} + n-pentane) system has cloud-point and bubble-point type transitions, (PEO_{15.3} + n-propane) and (PEO_{15.3} + n-butane) systems do only cloud-point type transition. In cyclo-pentane, -hexane, -heptane, and -octane, PEO_{15.3} has a bubble-point transition. (PEO_{13.8} + n-butane) mixture has a critical mixture concentration at 5 wt% PEO. (PEO + hydrocarbon) mixtures exhibit LCST type behavior. Solubility of PEO increases with hydrocarbon size due to increasing dispersion interaction which is favorable to dissolve PEO.

Keywords : Poly(ethylene-co-octene), Phase behavior, Cloud-point, LCST, Hydrocarbon

[†] 대표저자(e-mail : sangho@daunet.donga.ac.kr)

I. 서 론

주사슬이 에틸렌으로 구성된 공중합고분자는 단독성분 고분자인 저밀도폴리에틸렌 (LDPE)이나 고밀도폴리에틸렌 (HDPE)과 비교하여 전혀 다른 물성을 나타낸다. Poly(ethylene-co-acrylate)는 LDPE보다 열안정성, 접착력, 내마모성이 좋다.^{1,2} Poly(ethylene-co-acrylic), Poly(ethylene-co-methacrylic acid)은 폴리에틸렌에 비해 강도, 접착력, 내화성이 매우 뛰어나다.^{3,4} 이러한 물성들은 공중합고분자에 함유된 에틸렌과 극성 단량체의 조성에 따라 크게 변화한다. Poly(ethylene-co-octene) (PEO)은 메탈로센 계열의 single-site 촉매를 사용하여 중합된 에틸렌과 옥텐으로 이루어진 열가소성수지로 주사슬을 구성하는 공단량체 옥텐이 PEO의 결정화율을 감소시키고 가지화 정도를 증가시켜 유연성과 탄성을 나타낸다. PEO는 올레핀 계열의 공중합고분자로 같은 올레핀 계열의 고분자인 폴리프로필렌, 폴리에틸렌과의 배합으로 물성개량을 기대할 수 있다. 공중합고분자의 물리적, 화학적, 열역학적 물성은 분자량과 사슬의 가지화뿐만 아니라 공중합체 내의 공단량체 조성에 따라 다양하게 변한다. 따라서 중합반응조건을 최적화하고 미반응 단량체와 용매로부터 고분자를 효율적으로 분리하기 위해서는 고분자 용액의 상 경계를 아는 것이 중요하다. 그러나 현재까지 알려진 PEO 용액의 상거동에 대한 연구자료는 아직 미미한 수준이다. Radosz^{5,6}는 PEO와 프로판 2성분계 혼합물의 상거동을 측정하고 SAFT 상태방정식을 이용하여 그 상거동을 모사하였다. Lee 등은⁷ PEO와 다양한 n-탄화수소 용매로 구성된 2성분계 혼합물의 상거동을 실험적으로 측정하고 해석하였다. 고분자 용액의 상거동은 고분자와 용매의 자유부피 차이와 용매와 용매, 용매와 고분자, 고분자와 고분자 사이의 분자간 인력에 크게 영향을 받는다. 고분자(i)와 용매분자(j) 사이의 분자간 인력(Γ_{ij})은 Prausnitz, Lichtenhaller, Azevedo⁸가 간단히 제안한 아래의 식 (I)로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij} = & -C_1 \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} - C_2 \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{r^6 k t} \\ & C_3 \frac{Q_i^2 Q_j^2}{r^{10} k t} + COMPLEX FORMATION (1) \end{aligned}$$

여기서, 편극률(α_i , polarizability)의 항으로 표현된 우변의 첫번째 항은 분산 인력을 나타내며, 쌍극자 모멘트(μ_i)의 항으로 표현된 두번째 항은 쌍극자 인력을 나타낸다. 사극자 모멘트 (Q_i)의 항으로 표현된 우변의 세번째 항은 사극자 인력을 의미하며 네번째 항은 수소결합에 의한 인력을 나타낸다. 식 (I)에서 r 는 문자간 거리이고, k 는 볼츠만 상수를 나타낸다. 우변의 각 항에 있는 C_1 , C_2 , C_3 는 상수이며 T 는 절대온도이다. 식 (I)에는 그 크기가 매우 작은 유도 극성 인력은 포함되지 않았다. 폴리에틸렌 사슬에 옥텐이 첨가됨으로써 폴리에틸렌은 가지화 정도가 커진 구조로 변화한다. 고분자의 사슬에 가지화가 많이 될수록 고분자의 자유부피가 증가되고, 고분자와 용매와의 자유부피 차이가 감소되어 PEO의 용해도가 향상된다. 편극률이 42.5 (10^{-25} cm^3 인 에틸렌이 편극률이 $153.3(10^{-25} \text{ cm}^3$ 인 옥텐으로 치환되면 고분자의 결정화율은 감소됨과 더불어 PEO 반복기의 편극률이 커짐에 따라 용매와의 분산 인력이 커져서 고분자를 녹이는데 유리하다.

본 논문은 PEO 와 n-부탄 2성분계 혼합물에서 PEO의 농도에 따라 (PEO + n-부탄)이 녹는 압력과 온도 영역을 측정하고, 이로부터 압력-조성 등온곡선과 온도-조성 등압곡선 등의 상거동을 구하고 연구하였다. 아울러 용매의 물성에 따른 PEO의 상거동을 규명하기 위하여 n-프로판, n-부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄과 시클로옥탄을 사용하여 용매에 따른 PEO 용해도를 측정하였다.

II. 실험

1. 실험장치 및 측정

Cloud-point, bubble-point는 고압가변부피 view cell을 이용하여 측정하였다. Cell의 크기는 내경이 1.59 cm이며, 외경이 7.0 cm로 유효부피는 $\sim 28 \text{ cm}^3$

이다. Cell의 앞 부분에는 두께가 1.9 cm인 sapphire window를 부착시켜 혼합물의 상거동을 관측할 수 있도록 하였으며, cell 안쪽에는 압력조절을 위해 외경이 1.58 cm인 피스톤을 장치하였다. 정확한 압력측정을 위하여 압력계이지를 0.0625 mm 튜브를 사용해 cell에 직접 연결하였다. 약 350 ± 2 mg의 PEO를 cell 안에 넣고 상온에서 5~9 bar의 질소를 cell 내부에 3~4 차례 투입하여 공기를 제거하였다. 용매는 약 6 ± 0.02 g 정도의 앙을 주입하였다. 기체상태인 n-프로판과 n-부탄은 실린더를 cell에 직접 연결하여 주입하였고 n-펜坦, 시클로헥산과 같이 상온에서 액체상태인 탄화수소용매들은 주사기를 사용하여 cell 내부에 주입하였다. Cell 내부에 남아있는 미량의 질소는 cell의 상단 노즐을 통하여 모두 제거하였다. Cell 내부의 압력변화는 Konics사의 PT-3300(0~100 bar, 오차 $\pm 0.3\%$)과 Crystal Engineering Corp.사의 10KPS1XP2 (0~10000 psi, 오차 0.1%)를 사용하여 측정하였다. 온도는 platinum-resistance thermometer (Thermometrics Corp., Class A)와 Konics사의 PT-2300을 사용하여 측정하였다. Cell 내부는 sapphire window 바깥쪽에 설치해 놓은 borescope (Olympus Corp., model R080-024-000-50)에 카메라를 연결하여 관측하였다. Cell 내부의 혼합물은 cell 아래에 설치된 자석을 회전시켜 cell 내부의 교반 자석을 회전 시킴으로써 잘 섞이도록 하였다.

Cloud-point는 동일상으로 존재하는 혼합물의 압력이 낮아짐에 따라 cell 내부가 흐려져 교반 자석이 더 이상 보이지 않을 때의 압력을 상분리가 일어난 cloud-point 압력으로 측정 하였으며, bubble-point는 동일상으로 존재하는 혼합물의 압력이 낮아짐에 따라 cell 내부에서 bubble이 나타나는 최초의 압력으로 측정하였다. 데이터는 각 온도마다 최소한 두 번 이상 측정 하였고 오차는 ± 0.1 bar 이하였다. 데이터 측정은 ± 0.2 °C의 오차범위 내에서 수행되었다. 그 밖에 자세한 실험장치와 기법은 이전에 소개된 바 있다.^{9,10}

2. PEO 및 용매

Poly(ethylene-co-13.8mol%octene) (PEO_{13.8}), Poly

Table 1. Properties of Poly(ethylene-co-13.8 mol% octene) and Poly(ethylene-co-13.8 mol% octene)

	Octene (mol%) ¹¹	T _m (°C)	ρ (g/cm ³)	Ave. M _N	Ave. M _w
PEO _{13.8}	13.8	65.5	0.868	157,300	299,000
PEO _{15.3}	15.3	49.5	0.864	82,200	160,100

Table 2. Properties of normal- and cyclo-Hydrocarbon Solvents Used^{12,13}

Substance	$\alpha \times 10^{-25}$ (cm ³)	T _c (°C)	P _c (bar)	ρ_c (g/cm ³)
n-Propane	-	96.7	42.5	0.217
n-Butane	82.0	151.9	38.0	0.228
n-Pentane	99.9	196.6	33.7	0.232
c-Pentane	91.5	238.45	45.1	0.266
c-Hexane	110.0	280.9	40.7	0.273
c-Heptane	127.5	331.1	38.2	0.277
c-Octane	145.2	374.1	35.6	0.274

(ethylene-co-15.3mol%octene) (PEO_{15.3})은 DuPont Dow Elastomers사의 제품을 사용하였고 n-프로판, n-부탄 (순도 99.0%)은 대한표준가스사로부터 구입하여 더 이상의 정제없이 사용하였다. n-펜坦, 시클로펜坦, 시클로헥산, 시클로헵坦, 시클로옥坦 (순도 99.0%)은 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였다. Cloud-point, bubble-point 압력은 50~150 °C, 1~500 bar의 온도-압력 영역에서 측정되었다. Table 1과 Table 2는 실험에 사용된 PEO와 탄화수소화합물의 물성을 보여준다.

III. 결과 및 고찰

1. PEO 농도의 영향

Figure 1은 압력-온도(Pressure-Temperature) 공간상에서 (PEO_{13.8} + n-부탄) 2성분계 혼합물의 상거동에 대한 PEO_{13.8} 농도의 영향을 보여준다. Cloud-point 압력은 150 °C 이하의 온도에서는 PEO의 조성에 관계없이 모두 200 bar이하의 압력에서 관측되었다. 각 곡선의 아래에 있는 압력-온도 영역에

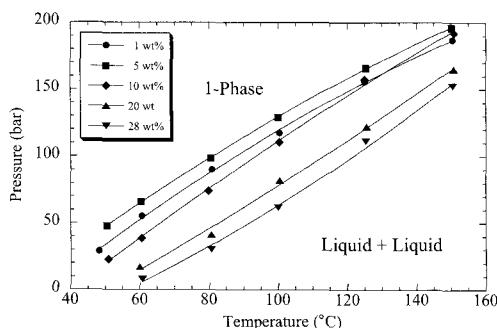


Figure 1. Pressure-temperature (P-T) curves for ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-butane) binary mixture.

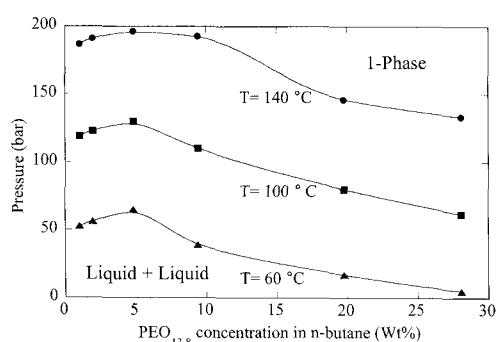


Figure 2. Pressure-concentration (P-x) isotherms of ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-butane) binary mixture at 60, 100, and 140 °C.

서 ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 혼합물은 상분리가 일어나 2개의 액상(PEO함량이 높은 액상과 n-부탄의 함량이 높은 액상)이 형성된다. 온도가 증가함에 따라 상분리가 일어나는 cloud-point 압력은 증가하며 PEO의 용해도와 PEO와 n-부탄이 단일상으로 존재하는 영역은 감소한다.

($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 2성분계 혼합물의 압력-조성 등온곡선(Pressure-Concentration Isotherm) 임의의 온도에서 Figure 1의 압력-온도 곡선을 재구성하여 구할 수 있다. Figure 2는 ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 2성분계 혼합물의 압력-조성 등온곡선을 보여준다. Figure 2는 온도가 증가할수록 PEO가 녹는 압력이 증가하고 PEO의 용해도가 감소하는 LCST 유형의 상거동을 보여준다. (PEO + n-부탄) 혼합물의 LCST (low critical solution temperature) 유형의 상거동은 Figure 3에 있는 T-x (온도-조성) 곡선에서 명확하게

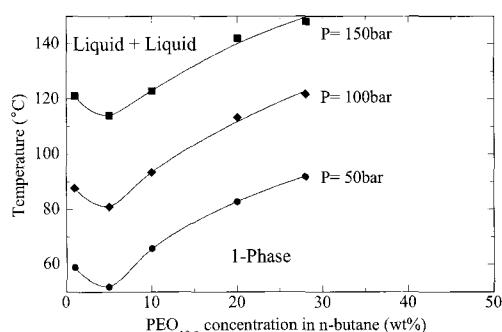


Figure 3. Temperature-concentration (T-x) isobars of ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-butane) binary mixture.

보여진다. 온도-조성 등압곡선 아래의 영역에서 (PEO + n-부탄) 혼합물은 상분리가 일어난다. Figure 2에서 보면 ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 동일상 혼합물에서 상분리가 일어나는 cloud-point 압력이 60~140 °C 온도범위에서 PEO 농도가 5 wt%일 때 가장 높음을 알 수 있다. Figure 3은 ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 혼합물의 상분리가 일어나는 온도가 PEO의 농도가 약 5 wt% 근처에서 가장 낮은 것을 보여준다. Figure 2와 3에 있는 압력-조성 등온곡선과 온도-조성 등압곡선으로부터 ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 2성분계 혼합물의 임계조성에서의 PEO 농도는 약 5 wt%임을 알 수 있다.

2. 용매의 영향

Figure 4는 n-프로판, n-부탄, n-펜坦 용매에서 $\text{PEO}_{15.3}$ 의 영향을 보여주는 온도-압력 곡선이다. Bubble-point 곡선과 cloud-point 곡선이 모두 관측된 ($\text{PEO}_{15.3}$ + n-펜坦) 혼합물과는⁷ 다르게 ($\text{PEO}_{15.3}$ + n-프로판)과 ($\text{PEO}_{15.3}$ + n-부탄) 혼합물은 cloud-point 곡선만이 측정되었다. $\text{PEO}_{15.3}$ 은 PEO 농도의 영향을 규명하기 위하여 사용된 $\text{PEO}_{13.8}$ 보다 고분자 주사슬에 옥텐 함량이 1.5 mol% 더 함유되어 있다. Figure 5는 $\text{PEO}_{13.8}$ 과 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 n-부탄에서 녹는 cloud-point 곡선을 보여준다. Cloud-point 곡선이 측정된 50~150 °C에서 cloud-point 압력은 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 약 40~20 bar 정도 낮다. $\text{PEO}_{13.8}$ 과 $\text{PEO}_{15.3}$ 의 cloud-point 압력의 차는 PEO의 분자량과 옥텐의 함량에 의하여 영향을 받는다. PEO의 분자량과 옥텐 함량

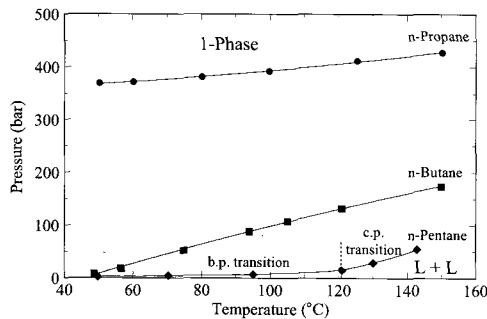


Figure 4. Pressure-temperature (P-T) curves for $\text{PEO}_{15.3}$ in normal-propane, -butane, and -pentane. Data for ($\text{PEO} + \text{normal-pentane}$) mixture were reported by Kwon and Lee.⁷

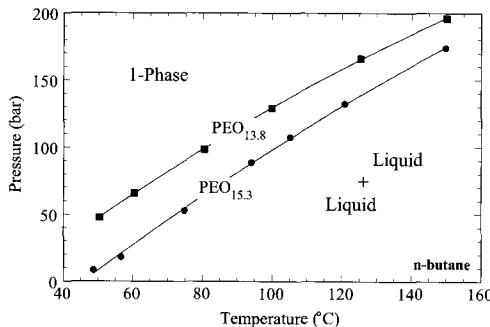


Figure 5. Cloud-point curves for $\text{PEO}_{13.8}$ and $\text{PEO}_{15.3}$ in normal-butane.

이 PEO 용액의 상거동에 미치는 영향은 현재 옥텐 함량이 다양한 PEO를 가지고 수행 중이다.

Figure 4는 탄화수소의 분자크기가 증가할수록 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 녹는 압력이 감소하고 용해도가 증가하는 것을 보여준다. 예로써 140 °C에서 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 n-프로판에 녹는 압력은 420 bar이나 n-부탄에서는 160 bar로 280 bar 감소하였다. PEO의 용해도가 알칸 크기에 따라 증가하는 현상은 식 (1)을 이용하여 정성적으로 해석할 수 있다. 식 (1)에서 보여진 것처럼 PEO와 용매 사이에 예상되는 분자간 인력은 분산 인력과 극성 인력, 수소결합에 의한 인력이 있다. PEO와 알칸 분자들은 모두 비극성 분자이며, 서로 수소결합을 하지 못하므로 고분자와 용매 사이에 작용하는 인력은 그 세기를 편극률로 수식화할 수 있는 분산 인력으로 한정된다. Table 2

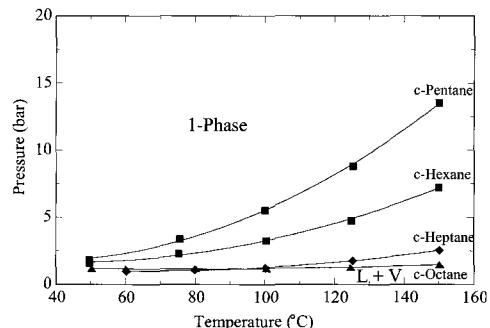


Figure 6. Pressure-temperature (P-T) curves for $\text{PEO}_{15.3}$ in cyclo-pentane, -hexane, -heptane, and -octane.

에 나타난 것처럼 편극률은 알칸 용매의 분자크기에 비례하여 커지므로, 알칸 분자가 커짐에 따라 PEO의 용해도가 증가하는 것은 편극률로 표현되는 고분자와 용매 사이의 분산 인력이 증가하기 때문이다. 그러나 용해도 증가효과는 용매분자의 크기가 커짐에 따라 줄어든다. 온도가 140 °C일 때, n-펜тан에서 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 녹는 cloud-point 압력은 48 bar로 112 bar 낮아지나, cloud-point 압력의 감소는 용매가 n-프로판에서 n-부탄으로 바뀔 때의 280 bar의 1/6 정도이다.

Figure 6은 ($\text{PEO}_{15.3} +$ 시클로알칸) 2성분계 혼합물의 상거동에 대한 시클로알칸 분자크기의 영향을 보여주는 온도-압력 곡선이다. $\text{PEO}_{15.3}$ 은 시클로알칸 용매에서 온도가 낮아짐에 따라 용해도가 증가하는 LCST 유형의 상거동을 보여준다. 시클로알칸 용매는 같은 탄소수를 가지는 n-알칸에 비해 밀도가 높아 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 녹는 cloud-point 압력이 n-알칸 용매 보다 낮게 측정되었다. Bubble-point 곡선과 cloud-point 곡선이 모두 관측된 ($\text{PEO}_{15.3} +$ n-펜탄) 혼합물과는 다르게 ($\text{PEO}_{15.3} +$ 시클로알칸) 혼합물은 모두 bubble-point 형태의 상전이만 관측되었다. ($\text{PEO}_{15.3} +$ 시클로펜탄) 혼합물의 경우, cloud-point 압력은 150 °C 이하의 온도에서 15 bar 보다 낮은 압력에서 측정된 반면, ($\text{PEO}_{15.3} +$ n-펜탄) 혼합물에서는 다소 높아져 50 bar 이하에서 측정되었다. n-알칸과 마찬가지로 시클로알칸에서도 탄화수소용매의 분자크기가 증가할수록 PEO가 녹는 압력은 감소하였으며 PEO와 용매가 균일하게 존재

하는 단일상 영역은 증가하였다. 또한 시클로알칸의 분자크기가 커짐에 따라 단일상 영역의 증가 정도는 감소하였다.

IV. 결 론

(PEO + 탄화수소용매) 2성분계 혼합물에 대한 상거동은 PEO의 농도와 용매의 분자크기에 큰 영향을 받았다. ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 혼합물은 온도가 증가할수록 PEO가 녹는 압력이 증가하고 PEO의 용해도가 감소하는 LCST 유형의 상거동을 보여준다. ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 혼합물의 압력-조성 등온곡선과 온도-조성 등압곡선으로부터 ($\text{PEO}_{13.8}$ + n-부탄) 2성분계 혼합물의 임계조성에서의 PEO 농도는 약 5 wt%임이 확인되었다. ($\text{PEO}_{15.3}$ + n-알칸) 혼합물에서 알칸의 크기가 증가함에 따라 $\text{PEO}_{15.3}$ 이 녹는 압력이 감소하고 용해도가 증가하였다. 이것은 알칸의 분자크기가 커질수록 편극률이 증가하고 고분자와 용매 사이의 분산 인력이 증가하기 때문이다. 그러나 ($\text{PEO}_{15.3}$ + n-알칸) 혼합물에서의 용해도 증가효과는 용매분자의 크기가 커짐에 따라 줄어든다. (PEO + 시클로알칸) 2성분계는 ($\text{PEO} + \text{n-알칸}$) 2성분계와 유사한 상거동을 보여준다. 그러나 같은 탄소수를 가지는 n-알칸에 비해 밀도가 높은 시클로알칸 용매에서 측정된 $\text{PEO}_{15.3}$ 의 cloud-point 압력은 n-알칸 용매에서 측정된 압력보다 낮았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 지정 신소형재 가공 청정 공정 개발 연구센터 (grant no. R12-2002-058-06003-0) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 현

- G. Baker, "Modern Plastics", p.65, Chemical Week Associates, New York, Mid October, 1991.
- M. J. Kaus, "Modern Plastics Encyclopedia", p.68, Chemical Week Associates, New York, Mid October, 1988.
- Sr. L. K. Mergenhan, "Modern Plastics", p.64, Chemical Week Associates, New York, Mid October, 1991.
- R. P. Brentin, "Modern Plastics Encyclopedia", p.57, Chemical Week Associates, New York, 1988.
- K. C. Chan, H. Adidharma, and M. Radosz, "Fluid-liquid and fluid-solid transitions of poly(ethylene-co-octene-1) in sub- and supercritical propane solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 3069 (2000).
- A. K. C. Chan, H. Adidharma, and M. Radosz, "Fluid-liquid transitions of poly(ethylene-co-octene-1) in supercritical ethylene solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 4370 (2000).
- H.-S. Kwon and S.-H. Lee, "Phase Behavior Study of Poly(ethylene-co-octene) in normal-Hydrocarbons", *Elastomer*, **38**, 51 (2003).
- J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.
- S.-H. Lee, M.A. LoStracco, B.M. Hasch, and M.A. McHugh, "Solubility of poly(ethylene-co-acrylicacid) in low molecular weight hydrocarbons and dimethyl ether. Effect of copolymer concentration, solvent quality, and copolymer molecular weight", *J. Phys. Chem.*, **98**, 4056 (1994).
- S.-H. Lee, and M.A. McHugh, "The Effect of Hydrogen Bonding on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-acrylate acid)-Ethylene-Cosolvent Mixtures at High Pressures", *Korea J. Chem. Eng.*, **19**, 114 (2002).
- Engage polyolefin elastomer product information, Dupont-Dow Company, September 2001.
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., p.656, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1987.
- T. E. Daubert, "Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 5. Branched Alkanes and Cycloalkanes", *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 365 (1996).