

경막형 용융결정화에 의한 파라디옥사논과 디에틸렌글리콜 혼합물로부터 파라디옥사논의 정제

김성일 · 김철웅[†] · 박소진*

한국화학연구원 미세공정기술연구센터

305-600 대전시 유성구 장동 100

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2005년 6월 15일 접수, 2005년 9월 6일 채택)

Purification of p-Dioxanone from p-Dioxanone and Diethylene Glycol Mixture by a Layer Melt Crystallization

Sung-Il Kim, Chul-Ung Kim[†] and So-Jin Park*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,

100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 15 June 2005; accepted 6 September 2005)

요 약

파라디옥사논에 포함된 주요한 불순물인 디에틸렌글리콜을 제거하기 위해, 파라디옥사논과 디에틸렌글리콜과의 이성분계 고액 상평형 및 혼합물의 밀도를 측정하였으며, 종(seed)을 이용한 경막 용융결정화 실험을 하였다. 얻어진 2성분계 고액 상평형 결과는 단순 공용계를 형성하였는데, 공용점은 파라디옥사논의 0.08 몰농도에서 246 K였다. 또한, 혼합물의 밀도 데이터는 $\rho = k_1 + k_2x + k_3T + k_4xT$ 식과 잘 연관되었으며, 각 파라메타인 k_1, k_2, k_3 및 k_4 의 값은 0.405, 1.361, 0.002, -0.004이었다. 용융결정화 실험에서 결정 성장속도(G)는 냉각속도가 감소하거나 파라디옥사논의 초기농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 결정 성장속도식은 과냉각 온도의 1.5승에 비례하였다. 또한, 불순물의 제거 정도를 나타내는 유효 분배계수(K_{eff})는 냉각속도 및 PDX 초기농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 유효분배계수는 Wintermantel 모델에 의해 $K_{eff} = -0.0604 + 6.392 \times Z$ 관계로 표현되었다. 최종적으로 얻어진 PDX 순도는 결정화 조작변수를 최적화하여 99% 이상으로 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract – In order to purify diethylene glycol as main impurity included in p-dioxanone, SLE (solid-liquid equilibria) and mixture density on two components system of p-dioxanone and diethylene glycol were measured and a layered melt crystallization with seed has been applied. The SLE of p-dioxanone and diethylene glycol were a simple eutectic system and the temperature and PDX concentration at eutectic point were 0.08 and 246 K, respectively. Densities of their binary mixtures were well fitted by the best correlation equation, $\rho = 0.405 + 1.361x + 0.002T - 0.004xT$. In the melt crystallization, the growth rate (G) was proportional to the 1.5th power of the subcooling degree. The effective distribution coefficient (K_{eff}) as the degree of impurity removal was observed to increase with increasing the growth rate and initial p-dioxanone concentration. And also, K_{eff} was correlated with Z function using Wintermantel's model such as $K_{eff} = -0.0604 + 6.392 \times Z$. Finally, PDX purity through the optimization of this process can be obtained over 99%.

Keywords: Layer Melt Crystallization, Purification, p-Dioxanone, Diethylene Glycol, Growth Rate, Effective Distribution Coefficient, Wintermantel's Model

1. 서 론

폴리-파라디옥사논은 폴리머는 생분해성이 우수하고, 생체 내에서 오랫동안 장력을 유지할 수 있는 특징을 가지고 있어, 의료기기, 스

테이프러, 클립, 필름, 나사류, 뼈의 고정 장치, 외가닥 형태의 흡수성 모노필라멘트 봉합사 등에 사용되고 있다[1]. 그러나 최근 들어 환경적인 관심이 고조되면서 이러한 생분해성 특성이 우수한 폴리머를 범용 제품으로 개발하려는 연구가 이루어지고 있는데, 이 폴리머의 경우에는 석유화학 부산물인 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG)을 원료로 사용하는 장점이 있다[2, 3]. Fig. 1에 DEG의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cukim@kriect.re.kr

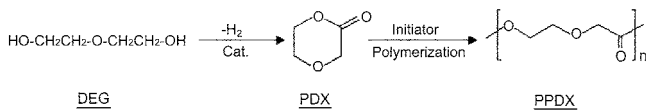


Fig. 1. Synthetic route for the preparation of poly(p-dioxanone), PPDX via PDX from DEG.

탈수소 환원반응으로부터 파라디옥산(p-dioxanone, 1,4-dioxan-2-one, PDX)을 제조하고 정제를 거쳐 고순도화 한 후, 이를 모노머로 폴리머를 제조하는 단계를 나타내었다. 통상, DEG의 탈수소 환원 반응으로부터 얻어지는 PDX는 미반응물인 DEG를 비롯하여 아세트산, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등 다양한 불순물들이 포함되어 있으며, 95% 정도의 순도가 얻어진다.

그러나 PDX내 불순물의 정도는 폴리머의 합성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려졌으며, 따라서 불순물을 제거하기 위한 다양한 정제 방법이 알려졌다. 일반적으로 비점차에 의해 분리하는 증류와 용점 및 용해도 차이에 의해 분리하는 결정화 방법이 적용되고 있다. 전자는 상업적으로 쉽게 접근할 수 있는 장점이 있지만, 본 연구의 PDX와 같은 경우에는 에스테르 구조를 가진 일부 불순물들은 열에 안정하지 않고 쉽게 올리고머화되는 성질 때문에 정제시 문제를 야기할 수 있으며, 용점차에 기초한 결정화에 비해 에너지 효율의 관점에서도 단점을 가지고 있다. 또한, 후자는 주로 용매를 사용한 재결정법이 알려져 있는데, 이 방법은 선택적인 불순물의 제거가 가능하여 현재 복합사 용도의 폴리머 제조에 적용되고 있지만, 저비용의 용매를 과량으로 사용하기 때문에 결정화 후 단계인 여과 및 용매 회수 등 추가적인 공정이 포함되어 이러한 방법을 범용 폴리머의 제조에 직접 적용하기에는 많은 문제점을 내포하고 있다.

이러한 관점에서 최근 들어 용매를 전혀 사용하지 않고 용융상태에서 불순물을 정제할 수 있는 용융결정화 방법이 활발하게 연구되고 있다[2-8]. 즉, 이 방법은 고형물을 온도를 낮추어 용융된 상태로 불순물을 제거할 수 있기 때문에 환경적인 측면에서 중요한 청정기술로 주목받고 있으며, 조업 중에 발생할 수 있는 폐수 및 공해물질을 원천적으로 억제할 수 있고, 장치가 간단해 지고, 조업 또한 단순하여 고정투자비와 생산비를 줄일 수 있는 공정으로 평가되고 있다.

이러한 용융결정화는 크게 부유 용융결정화와 경막 용융결정화로 구분되는데, 전자는 교반기를 포함한 재킷반응기와 같은 형태의 결정화기에서 냉각에 의해 결정화하는 방법이고, 후자는 교반기가 없는 2중 원통형태의 내부 벽면을 냉각시켜 결정화하고자 하는 성분이 이 냉각 벽을 통해 부착되면서 결정화하는 방법이다. 일반적으로 전자의 부유형은 후자의 경막형에 비해 순도와 수율 면에서 효과적이지만, 결정화 후 여과기 및 원심분리기 등 별도의 분리공정이 요구된다[6-9]. 본 연구의 PDX 결정화는 불순물의 종류와 양에 따라 재결정화를 비롯한 다양한 결정화 방법들이 특허에 의해 알려졌지만[2-5], 불순물 정제에 관한 상세한 내용은 거의 알려지지 않고 있다.

본 연구는 합성에서 얻어진 PDX를 무용매 용융결정화 방법에 의해 정제하기 위한 기초연구를 수행하였다. 대표적인 불순물로 PDX내 가장 많은 불순물의 함량을 포함하고 있는 DEG를 선정하여, PDX와 2성분계에 관한 고액 상평형(SLE, solid-liquid equilibria)과

혼합 밀도를 측정하였으며, 경막 용융결정화를 실시하였다. 결정화시 주요변수와 실험범위는 냉각속도 0.05-1.0 K/min, 과냉각 정도 (ΔT) 5-40 K, PDX-DEG 혼합액의 초기 농도 96%, 97%, 98%이었으며, 이에 따른 결정성장속도와 물전전달계수에 따른 유효분배계수의 거동을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약

DEG는 Aldrich사 제품으로 99% 이상의 순도를 가지고 있는 시약급으로 별다른 정제 없이 사용하였다. 또한, 고순도 PDX는 DEG의 탈수소 환원반응에 의해 실험생산시설(mini-plant)에서 직접 제조하였으며, 본 연구팀에서 개발한 정제방법인 다단 결정화 방법에 의해 99.99% 이상의 GC 순도로 정제하여 사용하였다[3]. Table 1에는 PDX 순도 분석을 위한 상세한 GC 분석조건을 제시하였다.

2-2. 실험 장치 및 방법

2-2-1. PDX-DEG계의 고-액 상평형

PDX-DEG의 2성분계 고-액 상평형 측정은 두 가지 방법에 의해 실시하였는데, 시차주사 열량분석장치(TA instruments DSC 2910, USA)에 의한 열분석 방법과 삼중 진공재킷을 사용한 육안으로 결정이 사라지는 온도를 측정하는 방법(static method)을 적용하였다[10-13]. 먼저 열분석 방법은 일정한 혼합물 조성의 시료 약 5 mg을 사용하여 DSC 장치에 장착한 후, 질소분위기하에서 10 K/min의 승온 속도로 서서히 온도를 올리면서 시료가 용해되는 온도를 측정하는 방법이다. 이때 온도 범위는 -50°C - 50°C 이었다. 또한, 육안으로 SLE를 측정을 위해 Fig. 2와 같은 측정 장치를 사용하였다. 측정 용기는 pyrex 재질의 삼중 진공재킷(⑤, triple vacuum jacket, 내경: 50 mm, 높이: 120 mm) 형태로 정확한 측정을 위해 외부 재킷은 진공으로 밀봉되어 있는 형태이며, 주입된 혼합액은 교반기(magnetic stirrer bar)에 의해 균일하게 혼합하였다. 온도는 측정용기의 내부에 K-type의 열전대 온도계(⑥)를 사용하여 측정하였다. SLE 측정은 일정한 조성의 혼합비로 원료를 준비한 후, 0.01 K/min의 냉각속도와 가열 속도로 결정이 완전히 사라지는 점과 결정이 생성되는 온도를 혼합액의 조성비를 달리하여 온도를 측정하는 방법이다. 측정은 같은 시료에 3회 반복하였으며, ± 0.1 K의 오차범위에 있었다.

2-2-2. PDX-DEG계의 밀도 측정

PDX-DEG계 혼합물의 밀도측정은 전자식 밀도 측정장치(Mettler Toledo사, Density Measurement Package: No. 210260+No. 238491)를 사용하였다. 먼저, PDX-DEG의 혼합액은 96%, 97% 및 98%의 PDX 농도로 준비한 후, 항온조를 사용하여 온도를 일정하게 변화시키면서 측정하였다. 정밀한 밀도 측정을 위해, 증류수를 사용하여 검량(calibration)하였으며, 측정 시 오차범위는 $\pm 0.0002 \text{ g cm}^{-3}$ 이었다.

Table 1. GC conditions for PDX analysis

Column	25 m×0.53 mm ID, BP20 1.0 UM (SGE)
Carrier gas	6 cc-He/min
Injector temperature	200 $^{\circ}\text{C}$
Detector, temperature	FID, 250 $^{\circ}\text{C}$
Column temperature	60 $^{\circ}\text{C}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ (10 K/min)

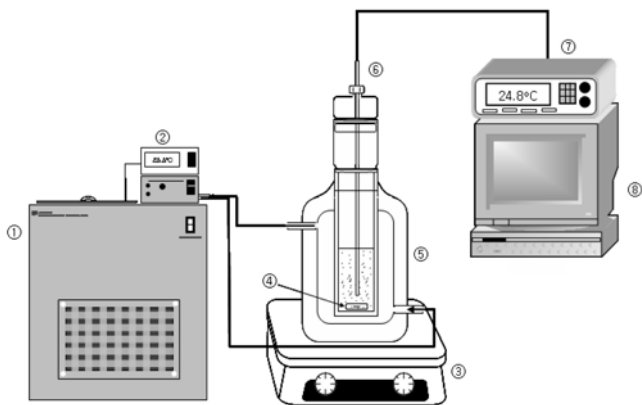


Fig. 2. Schematic diagram for apparatus of SLE measurement.

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| 1. Circulator | 5. Triple vacuum jacket |
| 2. PID controller | 6. Temperature probe |
| 3. Magnetic stirrer | 7. Thermometer |
| 4. Magnetic bar | 8. Personal computer |

2-2-3. 경막 용융결정화 실험

Fig. 3에는 결정화 실험을 위한 경막 용융결정화 장치의 개략도를 나타내었는데, pyrex재질의 2중 원통형의 결정화기(3, 내경=4 cm, 높이=18.5 cm)이다. 결정화기의 온도는 항온순환장치(1), 제이오텍사, HTRC-20모델)와 결정화기 내부에 삽입한 K-type의 열전대(5)와 PID 제어기(2)에 의해 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차범위로 제어하였다. 또한, 매체는 물과 에틸렌글리콜(ethylene glycol)의 혼합액을 사용하였다.

실험방법은 먼저 PDX에 일정량의 DEG를 혼합하여 원료를 제조한 후, 결정화기내에 주입하고, 결정화기의 내부 온도를 PDX의 용

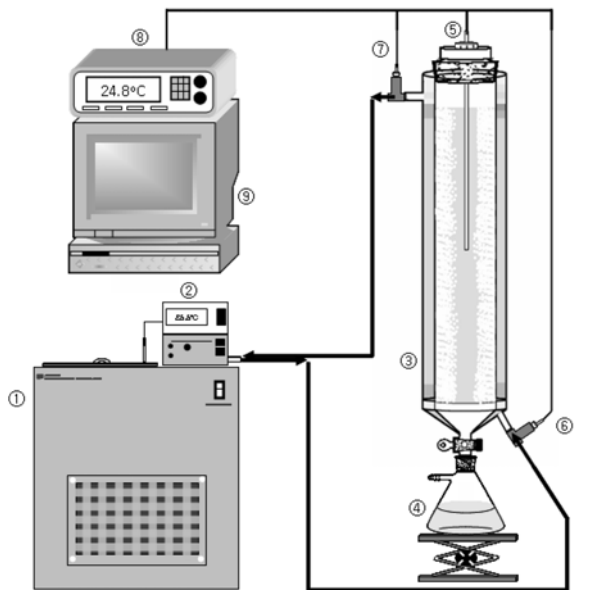


Fig. 3. Schematic diagram for apparatus of a layer melt crystallization.

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. Circulator | 6. Temperature probe in inlet of coolant |
| 2. PID controller | 7. Temperature probe in outlet of coolant |
| 3. Layer crystallizer | 8. Thermometer |
| 4. Residue flask | 9. Personal computer |
| 5. Temperature probe in crystallizer | |

점(28)보다 약간 높은 온도인 30°C 에서 용융상태로 유지한다. 이어서 냉각에 의한 결정을 형성시키기 위해 일정한 냉각속도로 냉각시키는데, 이때 지나친 과냉각을 방지하고 핵생성 및 결정성장을 유도하기 위해 26°C 의 온도 지점에서 0.1 g의 고순도 PDX 결정을 seed로 첨가하여 이 핵을 중심으로 결정을 형성시켰다. 이어서 결정화기의 온도를 실험조건에 따라 적절한 과냉각 온도까지 낮추어 결정을 증식하고, 형성된 결정층으로부터 잔여액을 분리하였다. 즉, 결정화기의 하부 밸브를 열고 진공을 약간 가하여 결정화기내의 결정층으로부터 잔여액을 완전히 제거하였다. 이어서 결정화기 내의 결정은 결정화기 온도를 다시 PDX의 융점이상으로 올려 녹인 후, GC분석에 의해 순도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PDX-DEG계 고액 상평형도 및 밀도

Fig. 4에는 PDX-DEG의 2성분계 고액 상평형 결과를 나타내었다. 이 고액 상평형도는 열역학적인 불순물(thermodynamic impurity)이 존재하지 않은 단순 공용계(simple eutectic system)를 형성하였는데, static 방법과 DSC 방법으로 측정한 두 결과는 거의 같은 상평형도의 선상으로 나타낼 수 있었다. 공용점은 PDX 농도(x) 0.08에서 246 K이었다. 즉, PDX에 불순물인 디에틸렌글리콜을 첨가함에 따라 불순물의 분배계수가 1보다 작아져 혼합물의 융점은 내려가는 것을 알 수 있었다. 따라서 공용점 이외의 어느 지점에서 온도를 낮추어 결정화를 실시하면, 이론적으로는 순수한 물질과 혼합물 조성으로 분리가 이루어짐을 의미하며, 경막 용융결정화를 통해 정제할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 PDX-DEG 혼합계의 초기 PDX 혼합물의 농도와 온도 변화에 따른 혼합 밀도를 측정한 결과로, 일정한 PDX-DEG 혼합물의 몰분율(x)인 96, 97, 98%에서 절대온도(T)에 따른 혼합물의 밀도를 나타내었다. 실험온도와 초기 PDX의 농도는 각각 $18\text{--}24^\circ\text{C}$, 96-98%였다. 이 결과에서 알 수 있듯이, 각 혼합물의 밀도는 온도

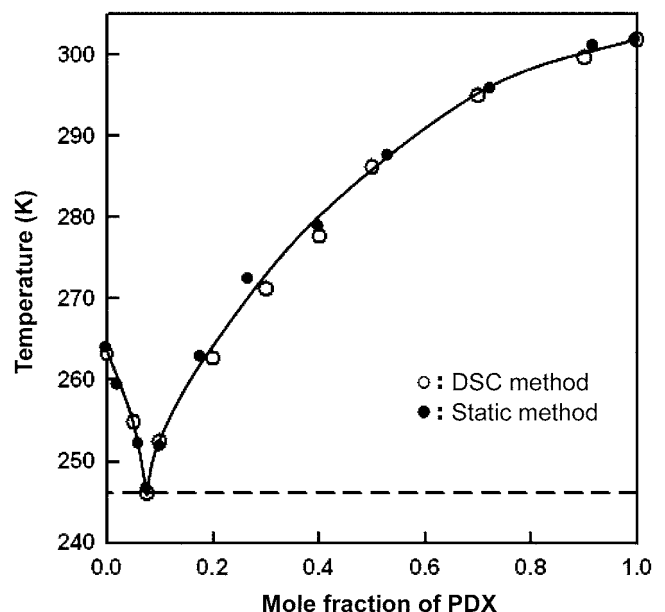


Fig. 4. Solid-liquid phase diagram for PDX-DEG mixture.

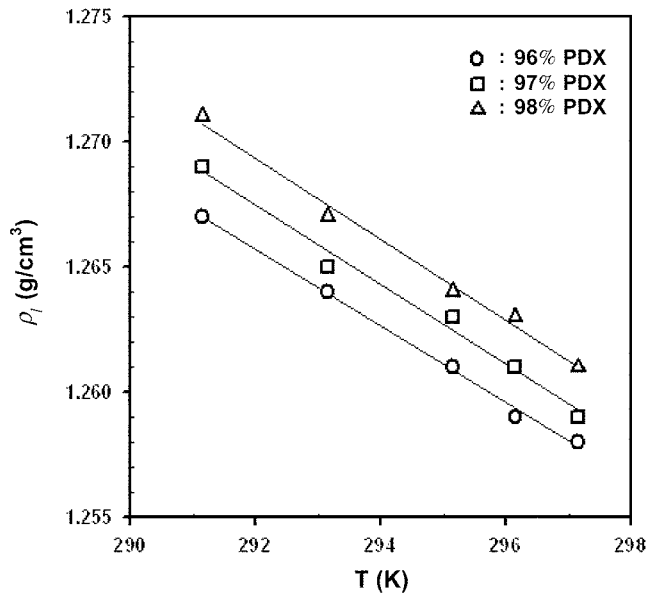


Fig. 5. Density of PDX-DEG mixtures as a function of temperature and initial PDX concentration.

가 증가함에 따라 선형적으로 감소하고, 일정한 온도에서 혼합물의 농도가 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이러한 실험결과는 온도와 농도에 따른 혼합물의 밀도와 함수관계로 표현할 수 있는데 [10], 실험결과를 이 식에 적용하여 계산한 파라메타인 k_1 , k_2 , k_3 및 k_4 의 값은 각각 0.405, 1.361, 0.002, -0.004 이었으며, 상대 표준편차 (relative standard deviation, RSD)와 평균절대 편차 (average absolute deviation, AAD)는 3.6810^{-4} 와 3.6110^{-4} 이었다.

$$\rho_f = k_1 + k_2x + k_3T + k_4xT \quad (1)$$

여기서, T 는 절대온도이며, x 는 혼합물에서 PDX의 몰농도이다.

이러한 용액의 밀도 데이터는 아래의 식 (5)의 Z 값 계산시 결정으로부터 분리된 잔여액의 용액 밀도데이터에 적용되었다.

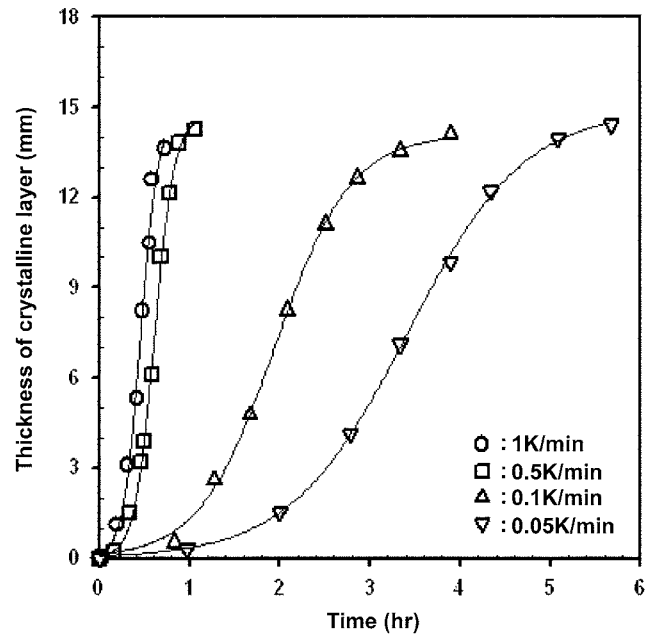
3.2. 결정성장 속도

Fig. 6은 2성분계 PDX-DEG 혼합물의 경막 용융결정화 실험에서 결정화 시간에 따른 결정층 두께 변화를 나타낸 결과이다. 결정들은 결정화기에 종을 투입하면서 이 종을 중심으로 형성되며, 온도를 낮춤에 따라 차가운 벽면 쪽으로 거미줄 형상으로 성장하였다. 따라서 결정층의 두께는 실제 실험으로 측정하기 곤란하여, 식 (2)를 사용한 일정한 실험조건(PDX 초기조성, 온도, 시간)에 따른 결정의 생성량(W)과 고정된 값(결정화기 직경 및 높이, PDX 결정의 밀도)을 기준으로 계산하였다[14].

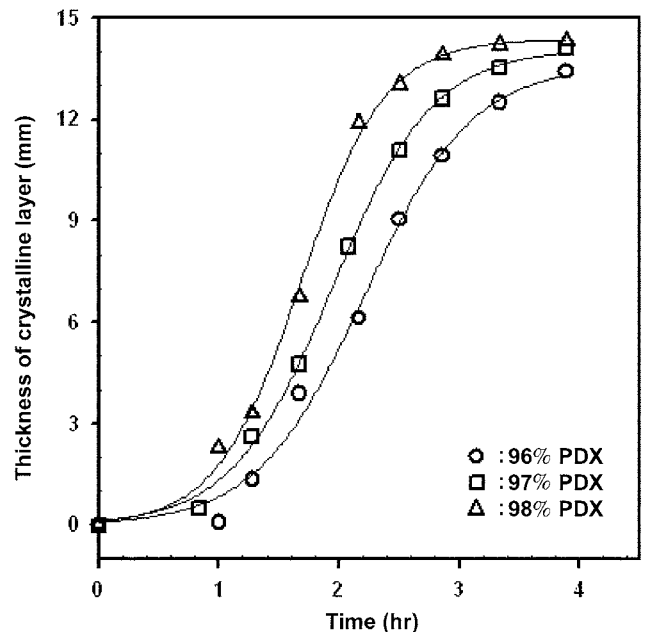
$$X_s^2 - D_o \cdot X_s + \frac{W}{\pi \cdot H \cdot \rho_c} = 0 \quad (2)$$

여기서, X_s 는 결정층의 두께, D_o 는 결정화기의 내경(4 cm), H 는 결정화기 높이(18.5 cm), ρ_c 는 부착된 결정의 밀도(PDX 결정=1.39 g/cm³), W 는 결정의 생성량이다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이, 결정화 시간에 따른 결정층의 두께는 초



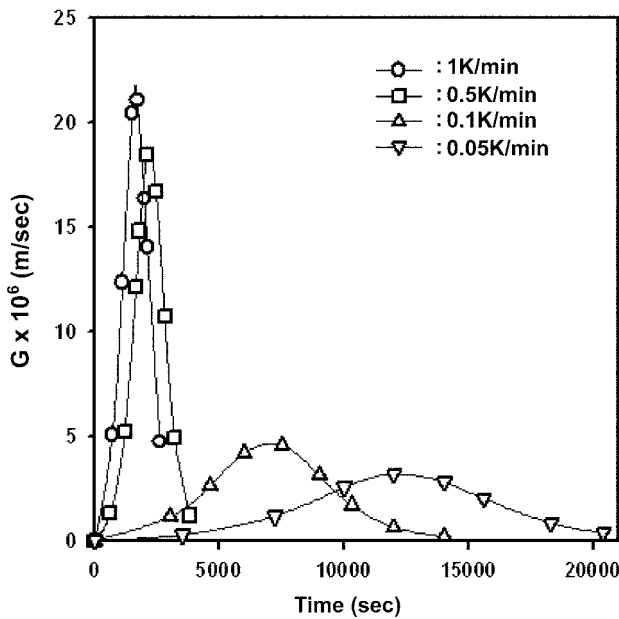
(a) PDX conc. : 97%



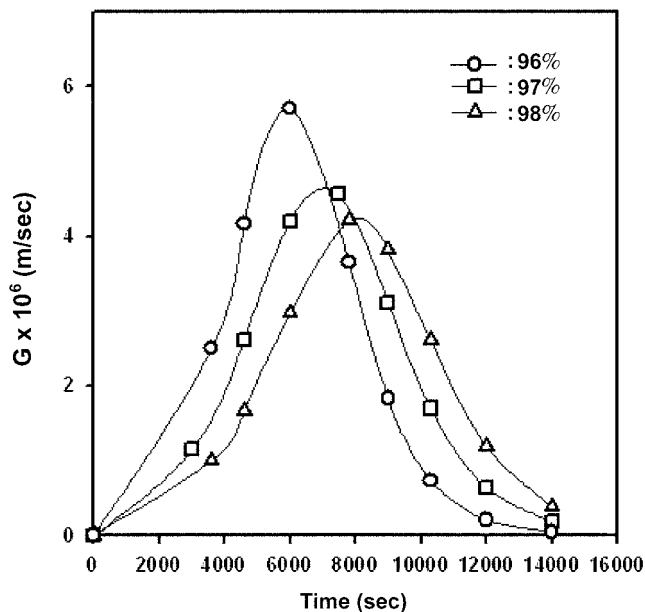
(b) Cooling rate : 0.1K/min

Fig. 6. Variation of the thickness of crystalline layer with crystallization time in layered melt crystallization of PDX-DEG mixtures.

기에 급격한 결정의 형성이 이루어지며, 어느 시간 이후에는 거의 일정해 지는 경향을 나타내었다. 즉, 결정화 시간에 따라 결정층의 두께 변화는 S자 형태로 대략 5-11 mm 범위에서 가장 빠르게 증가하는 경향이였다. Fig. 6(a)는 일정한 PDX의 초기농도인 97%에서 냉각속도와 시간에 따른 결정층의 두께 변화를 나타내었는데, 시간에 따른 결정층의 두께는 냉각속도가 낮을수록 서서히 형성되는 경향을 나타내었다. 또한, Fig. 6(b)는 일정한 냉각속도인 0.1 K/min에서 혼합물의 농도와 결정화 시간에 따른 결정층의 두께변화를 나타내었는데, 시간에 따라 결정층의 두께는 PDX 초기조성의 농도가



(a) PDX conc. : 97%



(b) Cooling rate : 0.1K/min

Fig. 7. Variation of crystalline growth rate (G) with crystallization time in layered melt crystallization of PDX-DEG mixtures.

낮아질수록 서서히 형성됨을 알 수 있었다. 이 두 결과로 볼 때, 냉각 속도는 초기 혼합물의 농도에 비해 결정층의 두께 변화에 더 큰 영향을 미치는 변수임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 시간에 따른 결정 성장속도(G)의 변화를 나타낸 것이다. 여기서, 결정 성장속도는 Fig. 6으로부터 단위 시간에 따른 단위 결정성장 두께로부터 계산하였다. 대체로 G값은 결정화 시간에 따라 포물선 형태로 최대점을 형성하였으며, 총 경과시간의 절반에 해당하는 지점에서 최대값을 나타내었다. 이러한 G값의 최대를 형성하는 지점은 일정한 혼합물의 농도(97%)에서 냉각속도가 낮거나, 일정한 냉각속도(0.1 K/min)에서 혼합물의 농도가 높을수록 낮아지는

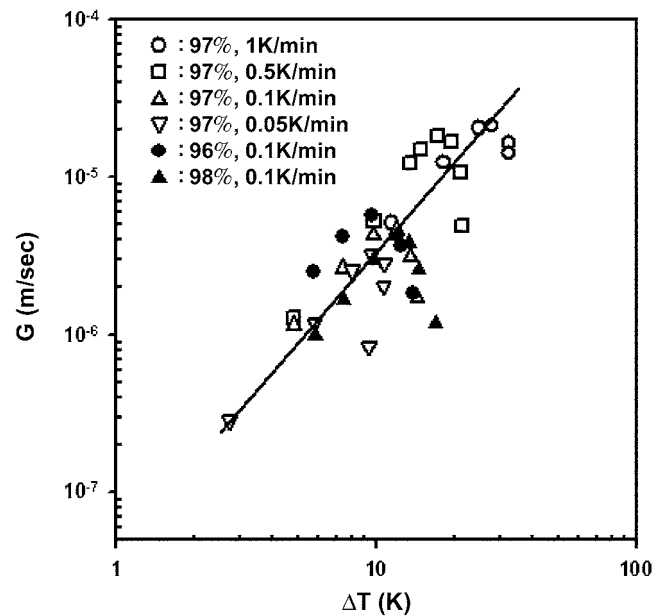


Fig. 8. Variation of crystalline growth rate against subcooling degree.

경향을 나타내었다(Fig. 7(a), 7(b)). 일반적으로 경막 용융결정화에서 결정 성장속도는 냉각속도에 선형적인 의존성을 나타내는데[12], 본 연구에서도 같은 경향으로 냉각속도는 결정 성장속도를 제어하는 중요한 변수로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 과냉각 정도(ΔT)에 관한 결정 성장속도(G)의 관계를 로그-로그(log-log) 형태로 나타낸 결과로써, G는 ΔT 가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서, G와 ΔT 의 상관관계식은 식 (3)의 형태로 표현할 수 있다[11, 12].

$$G = k_G \Delta T^g \quad (3)$$

여기서, k_G 는 총괄 결정 성장속도 상수이며, g 는 결정 성장속도 차수이고, 과냉각도 $\Delta T = T^* - T_0$ 로, T 와 T^* 는 임의의 시간에서 용융액 및 평형상태의 온도이다. 본 실험의 결과로서 결정 성장속도가 과냉각도의 1.5승에 비례하였고, 총괄 결정 성장속도 상수는 $1 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

3-3. 분리 효율

결정화에서 분리효율은 식 (4)와 같이 유효분배계수(effective distribution coefficient, K_{eff})로 나타낼 수 있다[15-16].

$$K_{eff} = \frac{X_{ic}}{X_{il}} \quad (4)$$

여기서, X_{ic} 는 형성된 결정내의 불순물의 질량 분율이며, X_{il} 은 결정과 분리된 잔여용액의 불순물의 질량 분율이다. 즉, K_{eff} 가 1인 경우에는 결정으로부터 불순물이 전혀 분리되지 않은 경우이며, K_{eff} 가 0일 때에는 결정으로부터 불순물이 완전히 제거되는 경우이다. 이러한 유효분배계수는 평형상태의 분배계수를 의미하는 것은 아니며, 실질적으로 분리조작에서 얻어지는 분배계수를 의미한다.

이러한 결정내의 불순물의 거동에 관해 여러 가지 수학적인 모델

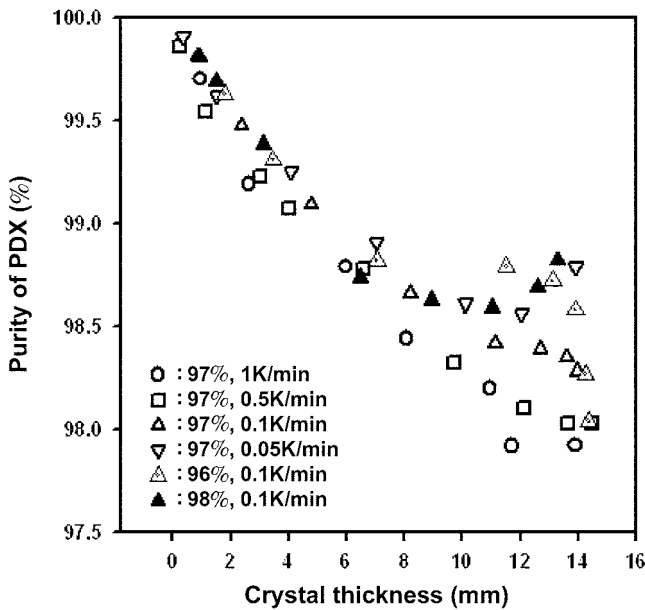


Fig. 9. Variation of PDX purity with crystalline layer thickness.

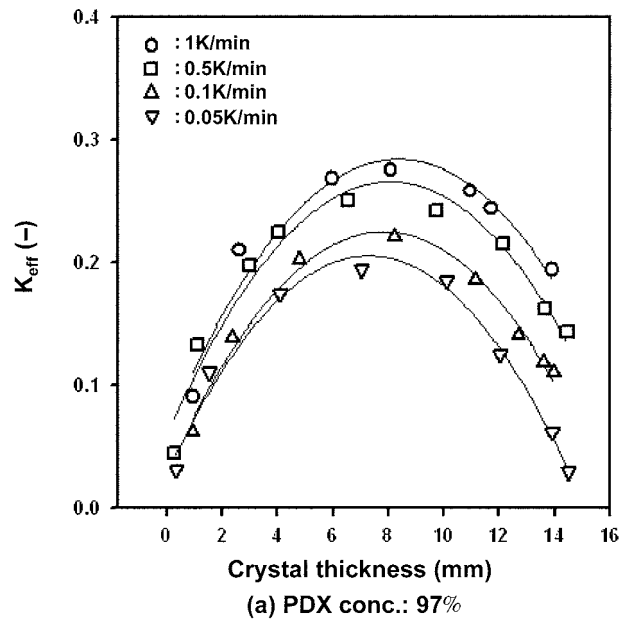
들이 알려져 있는데, Wintermantel[10, 17]은 불순물의 거동을 해석하기 위해 식 (5)와 같이 K_{eff} 를 Z 의 함수로 나타내었다. 즉, Z 함수는 kinetic 영향에 의한 결정 속에 내포되어 있는 불순물을 나타내는 변수들(G , k_d , $C_{im,l}$ 및 ρ_l)로 이루어진 식이다.

$$K_{eff} = f(Z) \quad (5)$$

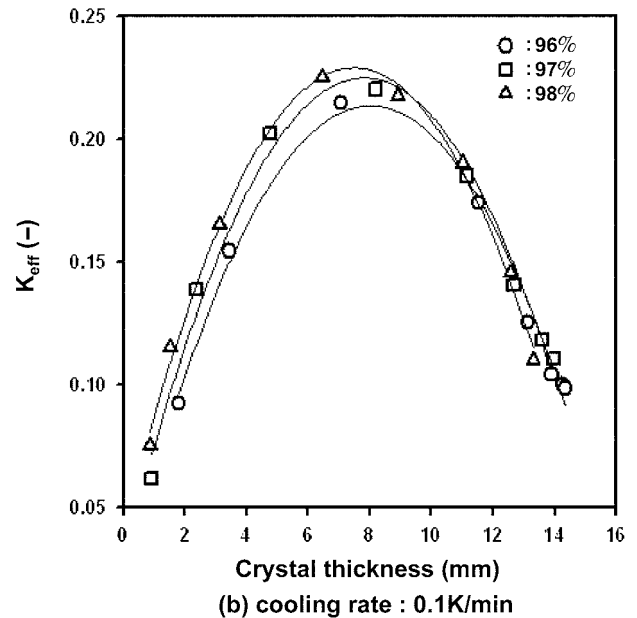
$$Z = \frac{C_{im,l}}{\rho_l - C_{im,l}} \left[\exp \frac{G \cdot \rho_c}{k_d \cdot \rho_l} - 1 \right]$$

여기서, $C_{im,l}$ 은 용융액 속의 불순물의 농도, ρ 은 용액의 밀도, ρ_c 는 결정의 밀도, k_d 는 물질전달계수이다.

Fig. 10은 칼럼형 경막 용융결정화에서 결정층의 두께 변화에 따른 유효분배계수(K_{eff})의 변화를 나타내었다. 즉 Fig. 10(a)는 일정한 PDX 초기농도(97%)에서 냉각속도의 변화(0.05-1 K/min)에 따른 결과이며, Fig. 10(b)는 일정한 냉각속도(0.1 K/min)에서 PDX 초기농도의 변화(96, 97, 98%)에 따른 결과이다. 앞서 설명했듯이, 경막 결정화에서 K_{eff} 는 불순물의 거동에 따른 분리 효율을 의미하며, Fig. 9의 각 조건에 따른 실험결과를 식 (2)와 식 (4)에 적용하여 얻어졌다. 즉, K_{eff} 는 일정한 각 조건(초기농도, 냉각속도)에서 결정화 실험을 한 후, 결정화기내에 형성된 결정과 용융상태로 이 결정으로부터 제거된 잔여액의 각각의 수득량과 순도로부터 식 (4)에 적용하여 계산하였다. 또한, 각 결정의 두께는 실제로 결정이 불규칙하게 성장하여 두께를 측정하기가 곤란하여, 결정의 얻어진 양을 기준으로 식 (2)를 적용하여 계산하였다. Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이, 초기의 결정화 조작에서는 K_{eff} 가 0.1 정도의 낮은 값에서 시작하여 결정의 두께가 5-11 mm 정도인 단계에서 최대값을 가진 후, 결정의 두께가 더 증가할수록 K_{eff} 는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, K_{eff} 의 최대값을 형성하는 결정의 두께층은 일정한 PDX 초기 농도(97%)에서는 냉각속도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 일정한 냉각속도(0.1 K/min)에서는 혼합물 농도가 증



(a) PDX conc.: 97%



(b) cooling rate : 0.1K/min

Fig. 10. Variation of effective distribution coefficient with crystalline layer thickness.

가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 경막 결정화 조작 시 seed의 투입에 의해 초기 과포화도와 결정 성장속도를 제어하였기 때문으로 생각된다. 즉, 결정 성장속도는 5-11 mm부근의 결정 두께에서 가장 빠르며, 이 경우 불순물은 더 많이 포함되었다. 또한, K_{eff} 는 냉각속도 및 PDX 초기농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 11은 K_{eff} 에 관한 결정 성장속도, 물질전달 계수, 최종 잔여물의 불순물 농도 등의 영향을 살펴보기 위해, Wintermantel가 제안한 식 (5)를 적용하여 Z 의 함수로 도식화한 결과를 나타내었다. 이러한 Z 함수는 K_{eff} 에 영향을 미치는 주요변수로 구성되어 있으며, 용융 결정화의 공정의 성능을 나타내어 주며, 잔여액의 밀도는 측정된 값과 식 (1)에 의해 계산한 값을 사용하였다. 이 상관식으로부터

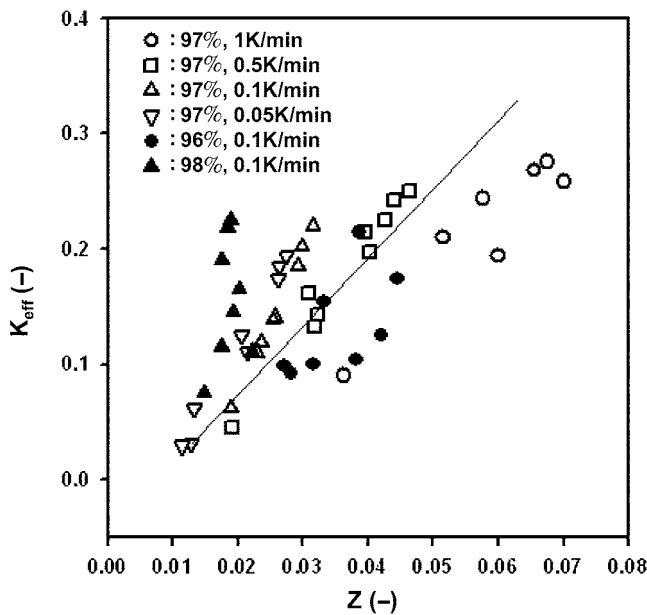


Fig. 11. Plot of effective distribution coefficient versus Z.

터 결정 성장 속도가 낮을 경우에 결정층에 불순물이 작게 내포되어 있으며, 물질전달속도가 클수록 촘촘한 결정층이 형성되므로 결정이 순도가 높아짐을 알 수 있다. 본 연구의 실험결과를 적용하여 도식화한 Fig. 11에서 알 수 있듯이, 불순물의 거동은 주입농도, 과냉각도 및 냉각속도에 관계없이 Wintermantel 모델에 따름을 알 수 있었다. 각 K_{eff} 값은 Z값이 증가함에 따라 선형성에서 분산된 형태를 나타내고 있지만, 대체로 식 (6)과 같은 함수 형태로 표현될 수 있었다. 이 상관 관계식은 불순물의 제거 정도를 함축적으로 조업 변수와 연관시킨 형태로, 결정 성장속도가 낮을 경우 결정층에 불순물이 작게 포함되며, 물질전달속도가 크면 결정층이 치밀하게 형성됨으로 결정의 순도가 높아짐을 알 수 있다. 한편, 결정의 성장속도가 클 경우에는 결정 속에 내포되는 불순물의 양이 증가하고, 물질전달속도가 느릴 경우에는 결정이 치밀하지(compact) 않은 결정층이 형성될 수 있다. 따라서 결정의 형성은 PDX의 정제에 매우 중요한 역할을 할 수 있음을 알 수 있었다.

$$K_{eff} = -0.0604 + 6.392 \times Z \quad (6)$$

4. 결 론

PDX-DEG의 2성분계에서 PDX 결정으로부터 불순물인 DEG을 제거하기 위해, 고액 상평형 및 밀도에 관한 열역학적 기초실험을 하였으며, 경막 용융결정화 연구를 수행하여 다음과 같은 몇 가지 결과를 얻을 수 있었다.

(1) PDX-DEG의 2성분계 고액 상평형도는 열역학적인 불순물이 존재하지 않은 단순 공용계를 형성하였는데, 공용점은 PDX 농도 (x)=0.08에서 246 K였다.

(2) PDX-DEG계 혼합물의 밀도측정 결과는 $\rho = k_1 + k_2x + k_3T + k_4xT$ 식과 잘 연관되었으며, 파라메타인 k_1 , k_2 , k_3 및 k_4 의 값은 각각 0.405,

1.361, 0.002, -0.004이었으며, 상대 표준편차와 평균 절대편차는 3.6810^{-4} 와 3.6110^{-4} 이었다.

(3) 결정화의 경과시간에 따른 결정층의 두께와 결정 성장 속도의 변화는 총 경과시간의 1/2 영역의 시간대에서 최대값을 가졌으며, 냉각속도가 감소할수록 그리고 PDX의 조성이 증가할수록 결정성장속도는 감소하였다. 또한, 결정 성장속도는 냉각속도가 감소하거나 PDX의 초기농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, $G = 1 \times 10^{-7} \Delta T^{1.5}$ 의 관계를 나타내었다.

(4) 불순물 제거 정도를 나타내는 유효 분배계수 값(K_{eff})은 냉각 속도 및 PDX 초기농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 실험결과는 Wintermantel 모델에 잘 적용되었으며, $K_{eff} = -0.00604 + 6.392 \times Z$ 관계로 나타낼 수 있었다. 최종적으로, 결정성장속도가 낮고 물질전달계수가 높을 때 고순도의 PDX를 수득할 수 있었으며 PDX 순도는 99% 이상으로 정제가 가능하였다.

참고문헌

1. Yang, K. K., Wang, X. L. and Wang, Y. Z., "Poly(p-Dioxanone) and its Copolymers," *Journal of Macromolecular Science*, **C42**(3), 373-398(2002).
2. Kim, C. U., Kim, K. J. and Cheon, Y. H., "Separation of High Purity p-Dioxanone from p-Dioxanone Reaction Mixtures," Korean Patent No. 2004-0033122(2004).
3. Kim, C. U., Kim, S. I., Nam, S. Y., Ko, J. C., Seo, Y. J. and Choi, B. Y., "Purification Method and Apparatus of High Purity p-Dioxanone from Raw p-Dioxanone," Korean Patent No. 2005-0026679 (2005).
4. Ying, J. and Conn, N. H., "Process for the Production of Dioxanone," U.S. Patent No. 5,391,707(1995).
5. Moyers, C. G., Charleston, W. V., Farr, M. P. and Somerville, N. J., "Recovery of Dioxanone by Melt Crystallization," U.S. Patent No. 5,675,022(1997).
6. Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K., *Techniques of Chemistry, Organic Solvents*, 4th ed, John Wiley and Sons, New York(1986).
7. Sloan, G. J. and McGhie, A. R., *Techniques of Melt Crystallization*, New York, John Wiley and Sons(1998).
8. Nicholas, P. W., "Separate Organics by Melt Crystallization," *Chem. Eng. Progress*, **88**(3), 52-60(1992).
9. Matsuoka, M., Fukuda, T., Takagi, Y. and Takiyama, H., "Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization: Comparison Between Layer and Suspension Crystallization," *J. of Crystal Growth*, **166**(1-4), 1035-1039(1996).
10. Cheon, Y. H., Kim, K. J., Kim, J. W. and Kim, S. H., "Solid-Liquid Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures for 2,6-Dimethylnaphthalene and 2,7-Dimethylnaphthalene with Ethanol or Methanol," *J. of Chem. Eng. Data*, **50**(3), 683-687(2005).
11. Kim, K. J., Lee, J. M. and Ryu, S. K., "Crystallization of Benzene from Benzene-Cyclohexane Mixtures by Layer Melt Crystallization-Phenomena of Impurity Inclusion in Crystal," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(3), 389-394(1997).
12. Kim, K. J., Kim, J. W., Kim, J. K. and Cheon, Y. H., "Separation of Naphthalene from Solid Solution Mixture by Melt Crystallization," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **13**(1), 63-68(2002).
13. Park, S. J. and Park, S. K., "A Study on the Solid-Liquid Equi-

- libria for Benzene+Aniline, Benzene+Nitrobenzene, *p*-Xylene+Cyclohexane," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(6), 864-869 (1998).
14. Kim, K. J., Lee, J. M. and Ryu, S. K., "Layer Growth Rate of Benzene Layer from Benzene-Cyclohexane Mixtures in Layer Crystallizer," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(2), 308-314 (1996).
15. Sloan, G. J. and McGhie, A. R., *Techniques of Melt Crystallization*, New York, John Wiley and Sons(1998).
16. Ossipov, P., "Continuous Fractional Crystallization on a Moving Cooled Belt," *Int. J. Heat. Mass Transfer*, **41**(4-5), 691-697(1998).
17. Mersmann, A., *Crystallization Technology of Handbook*, Mercei Dekker(1994).