

Polycaprolactone, 디클로로메탄, 이산화탄소로 구성된 3성분계 고압 상거동 측정

권정민* · 신현용** · 김수현*** · 김화용*†

*서울대학교 화학생명공학부

151-744 서울시 관악구 관악로 599

**서울과학기술대학교 화학생명공학과

139-743 서울시 노원구 공릉로 232

***한국과학기술연구원 바이오소재연구센터

136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5

(2014년 6월 9일 접수, 2014년 7월 26일 수정본 접수, 2014년 7월 29일 채택)

High-Pressure Phase Behavior of Polycaprolactone, Carbon Dioxide, and Dichloromethane Ternary Mixture Systems

JungMin Gwon*, Hun Yong Shin**, Soo Hyun Kim*** and Hwayong Kim*,†

*School of Chemical and Biological Engineering, and Institute of Chemical Processes, Seoul National University,
599 Gwanang-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

**Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

***Korea Institute of Science and Technology, 5 Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received 9 June 2014; Received in revised form 26 July 2014; accepted 29 July 2014)

요 약

Polycaprolactone, Dichloromethane, 이산화탄소로 구성된 3성분계 고압 시스템의 상거동 측정 실험은 가변 부피 셀 장치를 이용해서 측정했다. 실험의 온도범위는 313.15 K에서 353.15 K, 압력은 약 300 bar까지 측정했으며 실험결과는 Polycaprolactone의 질량 분율이 1.0%, 2.0%, 3.0%일 때 온도와 이산화탄소/Dichloromethane의 질량 비율로 정리했다. 또한 실험 결과는 hybrid 상태방정식 (Peng-Robinson 상태방정식과 SAFT 상태방정식의 혼합형태) 을 이용하여 열역학적으로 검증하였으며, 혼합규칙은 반데르 발스의 단일 유체 혼합규칙을 사용했다. 이 다성분계 시스템에서 이원 상호 작용 파라미터 등, 각종 파라미터는 심플렉스 알고리즘을 통해 최적화했다.

Abstract – The high-pressure phase behavior of a polycaprolactone ($M_w=56,145$ g/mol, polydispersity 1.2), dichloromethane, and carbon dioxide ternary system was measured using a variable-volume view cell. The experimental temperatures and pressures ranged from 313.15 K to 353.15 K and up to 300 bar as functions of the CO_2 /dichloromethane mass ratio and temperature, at poly(D-lactic acid) weight fractions of 1.0, 2.0, and 3.0%. The correlation results were obtained from the hybrid equation of state (Peng-Robinson equation of state + SAFT equation of state) for the CO_2 -polymer system using the van der Waals one-fluid mixing rule. The three binary interaction parameters were optimized by the simplex method algorithm.

Key words: Supercritical Carbon Dioxide, Poly(D-lactic acid), Polymer-solvent-gas Ternary Systems, The Hybrid Equation of State for CO_2 -polymer System, Biodegradable Polymer

1. 서 론

Polycaprolactone(PCL)은 생분해성 폴리에스테르의 일종으로 대개의 경우 octoate 같은 금속 촉매하에 ϵ -caprolactone을 이용한 고리

열림 중합(ring opening polymerization)을 통해서 중합된다[1].

PCL은 사람의 몸과 같은 생리화학적 조건하에서 에스테르의 연결이 가수분해와 같은 현상으로 인해 분해되므로, 체내에 이식 가능한 형태의 생체의학분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 오랜 기간 동안 체내에 삽입되어야 하는 생분해 물질의 연구에 있어서 큰 관심을 받고 있는데, 왜냐하면 기존에 널리 사용되고 있는 폴리락타이드보다 PCL이 생분해를 위해 요구되는 시간이 더 길다는 특징을 가지고 있기 때문이다. 또한 미국의 식품의약청(FDA)으로부터 승인을 받았기 때문에 사람의 몸과 직접적으로 관련된 약물 전달 시스템같은

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hwayongk@snu.ac.kr

‡이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

분야에도 이용되고 있다[2].

초임계 유체공정(SCFs)은 대개 고압의 장치를 요구한다는 단점이 존재하지만, 기존에 사용되고 있는 유기 용매들과 비교하면 상대적으로 위험성이 낮고 친환경적이며, 기체의 물성을 가진 것처럼 처리 가능하면서 동시에 액체와 같은 용해력을 기대할 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[3]. 특히 초임계 유체공정에서는 주로 이산화탄소를 용매로서 사용하는 경우가 많은데, 그 이유는 열적으로 불안정한 물질의 추출에 있어서 이산화탄소는 이상적인 임계온도($T_c = 304.12 \text{ K}$)를 보유하고 있으며, 비유독성이고 비인화성이며 환경친화적인 동시에 가격 측면에서도 저렴하다는 특성을 가지고 있기 때문이다[4].

하지만 이산화탄소 단독으로는 PCL을 녹이기가 쉽지 않기 때문에, 이 문제를 해결하기 위해서 Dichloromethane (DCM)을 폴리머의 용해를 돕기 위한 조용매로 선택했다. 이 DCM은 휘발성을 가진 유기 용매로서, 다양한 종류의 유기 물질을 녹일 수 있는 특성이 있고 다른 유기 용매들에 비해서 상대적으로 독성이 낮다는 특성도 가지고 있기 때문에 여러 화학 공정 분야에서 용매로 폭넓게 사용되고 있다[5].

이번 연구에서 수행한 PCL + DCM + 이산화탄소 3성분계 시스템은 PCL이 사용되는 각종 공정에 있어서 중요한 열역학적 데이터를 제공할 것으로 예상하고 있다. 우리는 다양한 조건에서의 활용을 위해 실험 온도는 313.15 K에서 353.15 K까지 측정했으며, 다양한 PCL 질량 분율 조건하에서 실험을 수행했다. 또한 이산화탄소 - 고분자 시스템에 활용되는 Hybrid 열역학 상태 방정식을 이용하여 실험 데이터의 열역학적 검증을 시도했다[6].

2. 실험

2-1. 실험 물질

PCL (Mw 56,145 g/mol, polydispersity 1.2)은 시그마 알드리치로부터 구입했으며, GPC를 이용해 물질의 분자량과 다분산성을 확인하고 실험에 사용되었다. 이산화탄소(99.999 mol% minimum purity)는 대한가스상사에서, 용매로 사용된 DCM(99.8 mol% minimum purity)의 경우 삼전화학에서 구입했다. 계산에 이용되는 이 물질들에 대한 물성은 Table 1에 나타나 있다.

2-2. 실험장비 및 과정

이 실험에 대한 측정은 구름점(cloud point, CP), 포점(bubble point, BP)으로 정의할 수 있는 상분리 압력을 눈으로 관측 가능한 가변 부피 장치(Variable Volume View Cell, VVVC)로 수행하였다. 이 장치에 대한 좀더 상세한 세부사항은 도식 (1)에 나타나 있으며, 더 상세한 설명은 참고문헌에 상세하게 기록되어 있다[7-12]. 이 가변 부피 장

치의 가장 큰 이점은 장치의 사파이어 윈도우를 통해 실험 물질간 조성은 일정한 상태로 유지한 채, 압력과 온도를 변화시켜 가면서 장치내의 상변화를 눈으로 직접 관찰할 수 있다는 점이다. PCL + DCM + 이산화탄소로 구성된 3성분계 시스템의 실험 측정은 다음과 같은 순서로 이루어진다. 일단 실험하려는 시스템 물질들의 각 조성을 결정된 후에, 정해진 PCL의 양만큼 핀셋을 이용해서 VVVC 셀내에 $\pm 0.001 \text{ g}$ 오차 범위만큼 주입한다. 그리고 용매로 사용되는 DCM도 마찬가지로 $\pm 0.001 \text{ g}$ 오차범위 내에서 주사기를 이용해 VVVC 셀 내로 주입한다. 그 다음 퍼지 과정에서 이산화탄소를 소량(약 0.05 g) 정도 주입하고 천천히 배출해주는 과정을 2~3회 정도 반복함으로써 셀 내부의 잔여 공기를 제거한다. 그리고 원하는 조성의 이산화탄소 양을 $\pm 0.001 \text{ g}$ 오차범위 내에서 약 140 bar 정도의 압력을 가진 고압 이산화탄소 탱크를 이용해서 주입한다. 이러한 과정에서 들어가는 물질의 총량은 셀 내부 부피 및 상변화 관찰의 용이성을 위하여 약 8 g 정도로 맞춰준다.

그 이후 셀을 측정하려는 온도까지 가열하면서, 고압 압력 펌프(High Pressure Equipment Co., model 62-6-10)를 이용하여 단일상이 형성될 때까지 압력을 가해준다. 이 실험에서 셀의 압력은 고압 압력 펌프에 의해 발생하는 물의 압력을 통해 측정되고(압력 변환기: Honeywell International Inc., model TJE, 정확도 0.1%, 지시계: Red lion controls INC., model PAXP0000) 온도는 PRT 온도계((HART Scientific, Inc., Model 5622-32SR, 정확도 $\pm 0.045 \text{ K}$)와 지시계((Hart Scientific, Inc., Model 1502)를 통해 얻어진다.

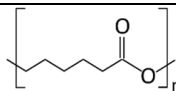
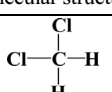

그리고 셀 내부의 자석 교반기는 셀 내부의 평형이 빠르게 도달하도록 도와주는 역할을 담당한다. 원하는 온도에 도달하고 셀 내부의 상이 단일상으로 유지되면, 구름점이나 포점이 관측될 수 있을 때까지 천천히 감압한다. 이때 상분리가 일어나는 압력을 실험 데이터로서 기록을 하며, 다시 가압하여 단일상으로 만들어준다. 이 과정을 수차례 반복하여 상분리 압력이 약 0.4 bar 이내로 여러 번 수렴될 때, 마지막 세 개의 실험데이터의 평균값을 해당 조건에서의 최종 실험 결과값으로 기록한다. 그리고 이러한 일련의 측정 과정에서 셀의 온도는 약 $\pm 0.1 \text{ K}$ 의 변동폭 내로 유지해 준다. 또한 상분리 관측에 있어서 셀 내부는 사파이어 윈도우와 연결된 보어스코프(Olympus Corp., Model R100-038-00-50)와 카메라(Veltek international, Inc., Model CVC5520)를 통해 관측된다.

압력계와 온도계는 한국산업기술시험원(KTL)을 통해 교정을 받았으며, 압력계는 약 0.1 bar, 온도계는 약 0.062 K의 불확도를 포함하고 있다.

2-3. 열역학적 모델

이 연구에서 실험데이터의 열역학적 모델링을 위해 hybrid 상태방

Table 1. The properties of materials

Material	Molecular weight (g/mol)	Molecular structure	Polydispersity	
Polycaprolactone (PCL)	56,145		1.2	
Materials	Molecular weight (g/mol)	Molecular structure	Mole fraction purity	Liquid Density (g/cm ³)
Dichloromethane (DCM)	84.93		0.998	1.3266 (20°C)
Carbon dioxide (CO ₂)	44.01		0.999	-

정식을 사용했다. 이 상태방정식의 가장 큰 장점은 고분자 시스템의 모델링을 위해서 주로 사용되던 기존의 SAFT 같은 상태방정식에 비해 비교적 간편하며, 모델링을 위해 고분자의 분자량 외에는 추가적인 물성치가 필요하지 않다는 점이다. 이 연구에서도 사용된 순수 PCL의 물성 실험 데이터가 없기 때문에, PCL + DCM + 이산화탄소 시스템에 hybrid 상태방정식이 적절하다고 판단했다.

Hybrid 상태방정식의 압축인자는 다음과 같이 표현된다.

$$Z = Z_{PR} + Z_{assoc} + Z_{chain} \quad (1)$$

이 상태방정식은 분자의 배제 체적(excluded volume) 효과와 반데르발스 상호작용을 설명하기 위해 Peng-Robinson 상태방정식 (PR-EOS)의 압축인자를 도입하고, 고분자의 극성이나 이산화탄소와 고분자 사이에서 약하게 발생하는 회합적 성질과 분자내 발생하는 효과를 고려하기 위해 SAFT의 회합성 효과(Association effect)와 사슬 효과(Chain connectivity)를 고려해주는 압축인자로 구성된 기본 골격을 가지고 있다. 특히, 식 (1)에서 첫번째와 세번째 압축인자는 주로 고분자를 대상으로 고려되며, 첫번째와 두번째 압축인자는 용매로 사용되는 DCM과 이산화탄소를 위해 사용된다.

PR-EOS의 압축인자는 아래와 같은 3차식을 통해 계산된다[13].

$$Z_{PR} - (1-B)Z_{PR}^2 + (A-3B^2-2B)Z_{PR} - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2)$$

여기에서,

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4)$$

PR-EOS의 혼합물에 대한 파라미터는 반데르발스 단일 유체 혼합규칙(van der Waals 1-fluid mixing rule)에 의해 계산된다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

PR-EOS의 압축인자를 계산하기 위해서는 각 물질들의 임계 온도(T_C)와 임계 압력(P_C), 그리고 이심인자(ω)가 필요하다. Table 2는 hybrid 상태방정식에 이용되는 용매의 파라미터들을 정리했다. 하지만 고분자의 경우에는 일반적인 경우 임계 물성과 이심인자를 구할 수 없는 경우가 많기 때문에, 반데르발스 에너지 파라미터인(a_i)과 배제 체적 파라미터인(b_i)는 아래와 같은 식을 토대로 얻어진다.

Table 2. The parameters for the hybrid equation of state

Material	Parameters of macromolecule		
	$a_i^0/(J \cdot m^3)$	$b_0/(cm^3/mol)$	C
Polycaprolactone (PCL)	10.978	138.029	0.00144
		m	1559.06
Material	Critical constants		
	T_C (K)	P_C (bar)	ω
DCM	510.0 ^a	61.0 ^a	0.199 ^b
CO ₂	304.12 ^a	73.74 ^a	0.225 ^a

^aReference [14].

^bReference [15].

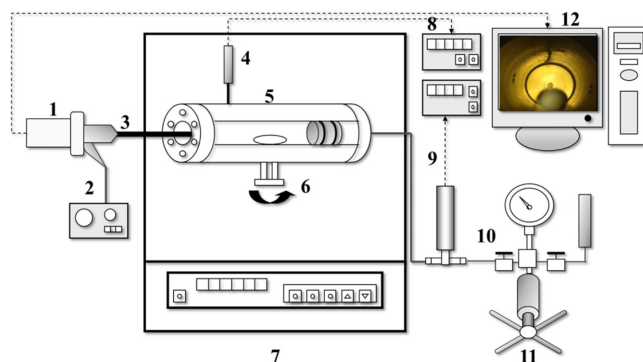


Fig. 1. Schematic diagram of the variable volume view cell (VVVC) apparatus.

1. Camera
2. Light source
3. Borescope
4. Thermocouple
5. View cell
6. Magnetic stirrer
7. Air bath
8. Digital thermometer
9. Digital pressure transducer
10. Pressure gauge
11. Hand pump
12. Computer monitor.

$$a_i = a_i^0 \exp(CT) \quad (8)$$

여기에서 a_i^0 와 C 파라미터는 실험결과를 통해 얻어지는 조정가능한 파라미터를 의미하며, 이 식은 hybrid 상태방정식에서 일종의 경험식으로 사용되고 있다. 배제체적 파라미터 b_i 역시 실험데이터를 기반으로 값이 결정된다.

회합 효과를 고려하기 위한 압축인자는 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$Z_{assoc} = \rho \sum_s \left(\frac{1}{X^s} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^s}{\partial \rho} \quad (9)$$

여기서 ρ 는 회합 분자의 수 밀도(the number density)를 의미하고, X^s 는 분자의 S 사이트에 결합되지 않는 회합 분자의 몰 분율을 의미한다. 그래서 이러한 분자 내 S 사이트들의 전체 합으로 회합효과가 고려된 압축인자가 정의된다.

고분자의 사슬 효과가 고려된 압축인자는 아래와 같은 식으로 주어진다.

$$Z_{chain} = \sum_i \frac{x_i (1 - m_i)}{g_{ii}^{hs}(d_{ii})} \left[\frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii} \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii} \zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right] \quad (10)$$

여기서 x_i 는 고분자 i의 몰 분율을 의미하고, m_i 는 고분자 분절의 개수를 뜻한다. m_i 는 실험결과를 토대로 최적화 과정을 거쳐서 얻어지는 파라미터이다. 그리고 d_{ii} 는 분자의 지름을, ζ 는 감소된 밀도(reduced density)를 의미하며, g_{ii} 는 고분자 분절들의 쌍(pair)에서 비롯되는 방사상 분포 함수(radial distribution function)을 뜻한다. g_{ii} 에 대한 식은 아래와 같다.

$$g_{ii}^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (11)$$

$$\text{여기에서, } \zeta_k = \frac{\pi N_A}{6} \rho \sum_i X_i m_i d_{ii}^k \quad (12)$$

앞서 설명한 고분자의 파라미터(a_i^0 , C_i , b_i , m_i) 들은 실험데이터의 심플렉스 알고리즘을 이용한 최적화를 통해 구해지며, 그 결과는 Table 2에 나타나 있다.

3. 결과 및 토의

Table 3은 온도 313.15 K에서 353.15 K까지 PCL + DCM + 이산화탄소 시스템의 상거동 실험 결과를 기록한 것이다. 또한 Fig. 2-4는 이 시스템의 실험결과를 각각 PCL 질량 분율이 1.0, 2.0, 3.0%일 때의 상분리 압력(BP 혹은 CP)을 그래프로 표현한 것이다. 기체-액체 상 변화(L-V phase transition)가 나타나는 포점(BP)은 주로 낮은 온도와 이산화탄소의 낮은 질량 분율에서 주로 관측되는데, 이러한 조건에서 특정 온도 이상으로 온도가 상승하거나 이산화탄소의 질량 분율이 증가하는 경우 액체-액체 상 변화(L-L phase transition)가 나타나는 구름점(CP)이 관측된다. 구름점이 관측되는 영역에서는 포점이 관측되는 영역에 비해서 상대적으로 온도 증가에 따라 상분리 압력이 급격하게 증가한다는 특징이 있으며, 실험조건이 PCL이나 이산화탄소의 질량 분율이 높으면 낮은 온도에서도 포점이 아니라 구름점이 측정되기도 한다. Fig. 5-6은 이산화탄소 질량 분율에 따른 다양한 조건에서의 실험 결과를 나타낸다. 이를 통해 DCM은

Table 3. The phase separation pressure for the PCL(1) + Dichloromethane(2) + CO₂(3) system^a

Polymer mass fraction (w_1) = 1%			
Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w2 0.773 w3 0.227	353.15	57.15	BP
	343.15	51.52	BP
	333.15	45.11	BP
	323.15	39.49	BP
	313.15	32.57	BP
w2 0.700 w3 0.300	353.15	67.60	BP
	343.15	60.58	BP
	333.15	53.35	BP
	323.15	46.80	BP
	313.15	40.13	BP
w2 0.633 w3 0.367	353.15	105.84	CP
	343.15	67.26	BP
	333.15	58.62	BP
	323.15	50.36	BP
	313.15	42.47	BP
w2 0.590 w3 0.410	353.15	165.50	CP
	343.15	122.99	CP
	333.15	79.49	CP
	323.15	55.86	BP
	313.15	47.44	BP
w2 0.565 w3 0.435	353.15	207.28	CP
	343.15	165.49	CP
	333.15	121.92	CP
	323.15	77.62	CP
	313.15	50.33	BP
w2 0.502 w3 0.498	353.15	306.97	CP
	343.15	267.17	CP
	333.15	231.70	CP
	323.15	186.92	CP
	313.15	138.36	CP

Table 3. Continued

Polymer mass fraction (w_1) = 3%			
Mass fraction ^b	Mass fraction ^b	Mass fraction ^b	Mass fraction ^b
w2 0.745 w3 0.255	353.15	62.49	BP
	343.15	57.06	BP
	333.15	50.30	BP
	323.15	43.59	BP
	313.15	38.06	BP
w2 0.695 w3 0.305	353.15	70.74	BP
	343.15	63.53	BP
	333.15	56.11	BP
	323.15	48.97	BP
	313.15	42.44	BP
w2 0.648 w3 0.352	353.15	103.29	CP
	343.15	69.18	BP
	333.15	61.07	BP
	323.15	55.05	BP
	313.15	46.13	BP
w2 0.583 w3 0.417	353.15	204.24	CP
	343.15	162.51	CP
	333.15	119.63	CP
	323.15	74.71	CP
	313.15	52.54	BP
w2 0.550 w3 0.450	353.15	267.17	CP
	343.15	227.84	CP
	333.15	185.14	CP
	323.15	138.74	CP
	313.15	93.35	CP
w2 0.493 w3 0.506	353.15	380.47	CP
	343.15	337.47	CP
	333.15	294.89	CP
	323.15	248.27	CP
	313.15	199.80	CP

^aStandard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.0815$ K, $u(P) = \pm 0.0698$ bar, and $u(w) = \pm 0.0016$ g^{16,17}.

^b w_1 (PCL), w_2 (dichloromethane) and w_3 (CO₂) are mass fractions; w_2 and w_3 are calculated on a polymer-free basis.

^cBP : bubble-point, CP : cloud point.

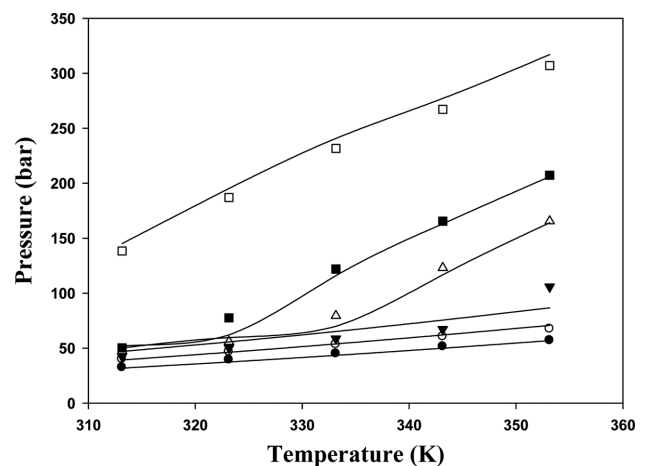


Fig. 2. Correlation results using the hybrid EOS for PCL (mass fraction = 1.0%) + DCM + CO₂ system. Mass fractions of CO₂ in the solvent on a polymer-free basis: □, 0.497; ■, 0.453; △, 0.410; ▼, 0.367; ○, 0.300; ●, 0.227.

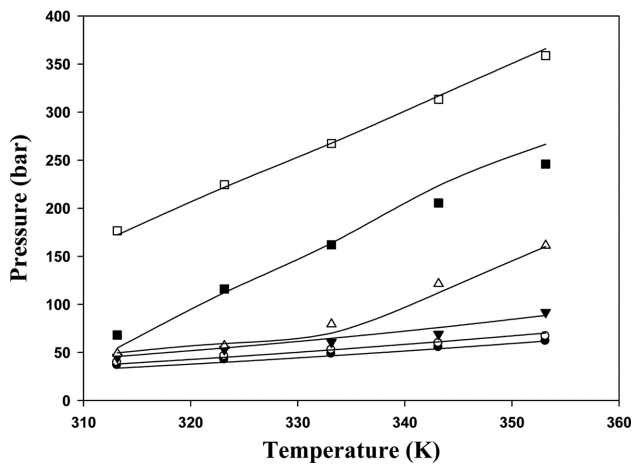


Fig. 3. Correlation results using the hybrid EOS for PCL (mass fraction = 2.0%) + DCM + CO₂ system. Mass fractions of CO₂ in the solvent on a polymer-free basis: □, 0.505; ■, 0.443; △, 0.396; ▼, 0.346; ○, 0.287; ●, 0.245.

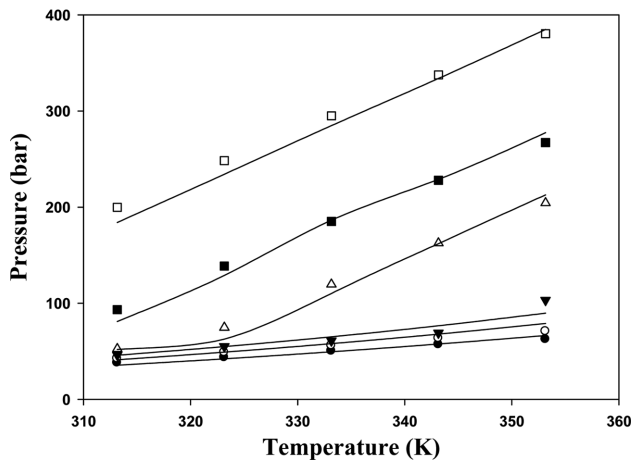


Fig. 4. Correlation results using the hybrid EOS for PCL (mass fraction = 3.0%) + DCM + CO₂ system. Mass fractions of CO₂ in the solvent on a polymer-free basis: □, 0.506; ■, 0.450; △, 0.417; ▼, 0.352; ○, 0.305; ●, 0.254.

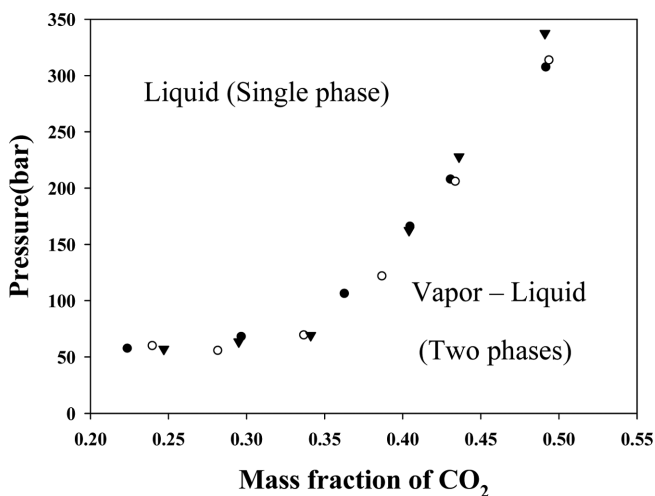


Fig. 5. Effect of CO₂ weight fraction in constant temperature ($T = 343.15$ K) on the phase separation pressure at various PCL mass fraction: ▼, 3.0%; ○, 2.0%; ●, 1.0%.

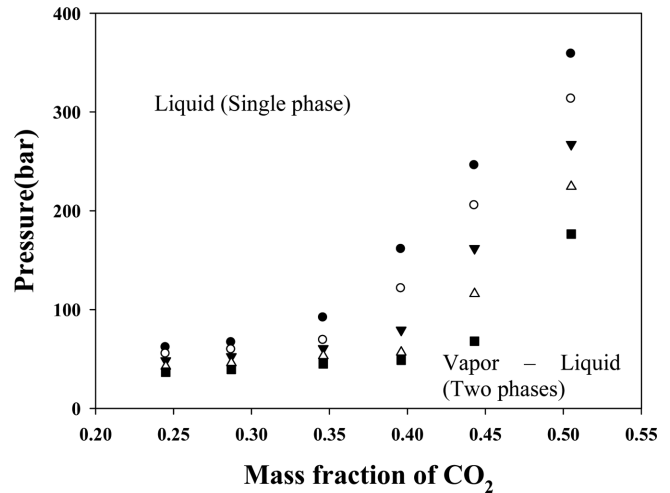


Fig. 6. Effect of CO₂ weight fraction in constant PCL mass fraction ($w = 2.0\%$) on the phase separation pressure at various temperature: ■, 313.15 K; △, 323.15 K; ▼, 333.15 K; ○, 343.15 K; ●, 353.15 K.

PCL에 좋은 용매라고 볼 수 있으며, 이산화탄소는 반대의 역할을 함을 알 수 있다. 또한 Fig. 5로부터 알 수 있는 사실은 폴리머의 질량 비율이 상분리의 형태에 가장 큰 영향을 줄 것이라는 예상과는 다르게 가장 중요한 요인은 이산화탄소/DCM의 비율에 따라 결정된다는 점이다. 이러한 경향성은 그림에 나타난 343.15 K 뿐만 아니라 모든 온도 영역에서 비슷한 경향성을 나타낸다.

Fig. 2~4는 실험 결과 이외에도 열역학 상태방정식을 통해 계산된 결과를 보여준다. 앞서 언급했듯이 hybrid 상태방정식은 고분자-이산화탄소 시스템에 적합하며, 고분자의 질량 평균 분자량 외에는 필요한 물성이 없다는 점도 이 상태방정식을 선택한 또 하나의 이유이기도 했다. 그리고 고분자의 파라미터(a_i^0 , C_p , b_p , m_p)와 세개의 이원 상호 작용 파라미터(binary interaction parameter) 초기값은 심플렉스 최적화 과정을 통하여 구했다. 또한 계산결과의 건전성을 검증하기 위한 목적함수(Objective function, OBF)과 AADP(absolute average deviation of pressure)는 아래와 같은 식을 통하여 계산된다.

$$OBF = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (13)$$

$$AADP(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N |(P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}})/P_i^{\text{exp}}|}{N} \times 100 \quad (14)$$

여기서 P_{exp} 와 P_{cal} 은 각각 실험 압력과 계산된 압력을 의미하며, N 은 실험 데이터의 숫자를 의미한다.

세개의 이원 상호 작용 파라미터 k_{ij} 와 AADP(%) 결과는 Table 4에 정리되어 있다. 이 중에서 k_{23} 의 값은 최적화 과정을 통해 얻어진 -0.01으로 고정하여 계산했다. 그 이유는 k_{23} 이 PCL과의 상호작용이

Table 4. Correlation results with the hybrid equation of state

Mass fraction of PCL	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	-0.0044	0.2354	-0.0100	6.3
2.0%	0.0028	0.0775	-0.0100	4.4
3.0%	0.0121	0.0102	-0.0100	5.6

상대적으로 관련성이 적은 DCM과 이산화탄소 사이의 파라미터이기 때문이다. AADP(%)의 값이 각각 PCL 질량 분율에 따라 1.0%일 때는 6.3%, 2.0%일 때는 4.4%, 마지막으로 3.0%일 때는 5.6%로 얻어진 결과를 토대로 생각해 볼 때, hybrid 상태방정식은 이번 연구에서 진행된 PCL + DCM + 이산화탄소 시스템에 적합하다고 결론 지을 수 있다.

4. 결 론

우리는 PCL + DCM + 이산화탄소로 구성된 3성분계 시스템을 313.15 K에서 353.15 K 온도 범위 내에서 약 300 bar의 고압 조건까지 포점과 구름점으로 정의되는 물질간의 상 분리 압력을 측정했다. 이 때의 상분리 압력은 이산화탄소/DCM의 비율, PCL의 질량 분율, 온도에 따라 영향을 받게 된다. 특히 이중에서도 상분리 압력에 가장 크게 영향을 미치는 요소는 이산화탄소/DCM의 비율 차이이다. 즉 이산화탄소의 질량 분율이 증가할수록 상분리 압력은 증가하며, 구름점(L-L transition) 또한 비교적 저온 조건에서도 빠르게 나타난다. 반대로 DCM은 증가할수록 상분리 압력이 낮아지며 구름점보다는 포점(L-V transition)이 주로 나타나는 특성이 있다. 이러한 현상은 용매의 극성이 증가하기 때문에 나타나는 특징으로 보이며, 일정한 온도에서 DCM의 증가는 보다 낮은 온도에서 상분리가 일어나게 하는 원인이 된다.

실험 결과는 반데르발스 hybrid 상태 방정식을 단일 유체 혼합규칙 적용하여 계산했다. 그 결과로 세개의 이원 상호 작용 파라미터 k_{ij} 가 결정되었으며 심플렉스 알고리즘을 이용하여 최적화했다.

또 AADP(%)는 PCL의 질량 분율이 1.0%일 때 6.3%, 2.0%일 때 4.4%, 3.0% 일 때 5.6%로서 실제 공정에서 활용될만한 수준의 계산 결과가 얻어졌다.

Acknowledgments

이 논문은 서울대학교 화학생물공학부 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 또 이 논문은 교육과학기술부의 지원으로 연구를 수행했습니다(MEST)(NRF-2012M1A2A2671789).

References

1. Labet, M. and Thielemans, W., "Synthesis of Polycaprolactone: a Review," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 3484-3504(2009).
2. Bhavsar, M. and Amiji, M., "Development of Novel Biodegradable Polymeric Nanoparticles-in-Microsphere Formulation for Local Plasmid DNA Delivery in the Gastrointestinal Tract," *AAPS Pharm-SciTech* **9**, 288-294(2008).
3. Subra, P. and Jestin, P., "Powders Elaboration in Supercritical Media: Comparison with Conventional Routes," *Powder Tech-*

- nol.*, **103**, 2-9(1999).
4. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann (1994).
5. Rossberg, M., Lendle, W., Pfeleiderer, G., Tögel, A., Dreher, E.-L., Langer, E., Rassaerts, H., Kleinschmidt, P., Strack, H., Cook, R., Beck, U., Lipper, K.-A., Torkelson, T. R., Löser, E., Beutel, K. K. and Mann, T., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2000).
6. Shin, H. Y. and Wu, J., "Equation of State for the Phase Behavior of Carbon Dioxide-Polymer Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 7678-7684(2010).
7. Bae, W., Kwon, S., Byun, H.-S. and Kim, H., "Phase Behavior of the Poly(vinyl pyrrolidone) + N-vinyl-2-pyrrolidone + carbon Dioxide System," *J. Supercrit. Fluids*, **30**, 127-137(2004).
8. Gwon, J., Cho, D. W., Bae, W. and Kim, H., "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide + Tetrahydrofurfuryl Acrylate and Carbon Dioxide + Tetrahydrofurfuryl Methacrylate Binary Mixture Systems," *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 3463-3467(2011).
9. Shin, J., Lee, Y.-W., Kim, H. and Bae, W., "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide + Heptadecafluorodecyl Acrylate + Poly(heptadecafluorodecyl acrylate) System," *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1571-1575(2006).
10. Gwon, J., Cho, D. W., Kim, S. H., Shin, H. Y. and Kim, H., "Phase Behaviour of the Ternary Mixture System of Poly(l-lactic acid), Dichloromethane and Carbon Dioxide," *J. Chem. Thermodyn.*, **55**, 37-41(2012).
11. Cho, S. H., Yoon, S. D. and Byun, H. S., "Bubble-point Measurement for the CO₂+diethylene Glycol Diacrylate and CO₂+diethylene Glycol Dimethacrylate Systems at High Pressure," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 739-745(2013).
12. Yoon, S. D. and Byun, H. S., "Experimental Measurement and Correlation of Phase Behavior for the CO₂+heptafluorobutyl Acrylate and CO₂+heptafluorobutyl Methacrylate Systems at High Pressure," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 522-527(2014).
13. Peng, D.-Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64(1976).
14. Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P., *The properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill Book Company, (2000).
15. Haynes, W. M. and Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st ed., CRC Press(2010).
16. Analytical Methods Committee, "Uncertainty of Measurement: Implications of its use in Analytical Science," *Analyst*, **120**, 2303-2308 (1995).
17. Chirico, R. D., Frenkel, M., Diky, V. V., Marsh, K. N. and Wilhoit, R. C., "ThermoMLAn XML-Based Approach for Storage and Exchange of Experimental and Critically Evaluated Thermophysical and Thermochemical Property Data. 2. Uncertainties," *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1344-1359(2003).