



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

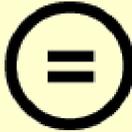
이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

생분해성 고분자와 초임계 유체
혼합물의 고압 상거동

High-Pressure Phase Behavior
of Biodegradable Polymer in
Supercritical Solvent Mixtures

2015년 2월

서울대학교 대학원

공과대학 화학생물공학부

권 정 민

국문 요약

생분해성 고분자와 초임계 유체 혼합물의 고압 상거동

권 정 민

화학생물공학부

서울대학교 대학원

지구 온난화와 같은 여러 환경문제로 인해 최근의 연구는 친환경적인 부분에 비중을 두고 진행되는 경우가 많다. 특히, 그런 여러 연구들 중 생분해성 고분자를 이용하여 이산화탄소 배출을 절감하는 것은 환경문제를 완화하는 중요한 한 방법으로 고려되고 있으며 실제로 의약, 자동차 등 각종 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 생분해성 고분자들 중 Poly lactic acid와 Polycaprolactone을 중점적으로 다루고, 이 고분자들을 디클로로메탄과 이산화탄소를 용매로 하여 다양한 온도, 압력, 조성 조건에서의 고압 다성분계 상거동을 가변 부피 실험 장치(VVVC)로 측정하였다.

실제 다수 화학 공정에서 초임계 유체 기술을 접목시킨 생분해성 고분자의 제조 및 정제를 통해 각종 제품이 생산되고 있으나 이 공정들의 최적화된 설계를 위한 열역학적 모델링의 시도가 부족했다. 이 문제를 해소하기 위해, 기존에 발표된 Peng-Robinson 상태방정식과 SAFT가 결합된 형태인 Hybrid 상태방정식을 이용하여 상거동 데이터를

모델링했다. 그리고 회합한다는 근거가 부족한 용매들이 시스템에 포함되어 있는 경우는 용매가 자체적인 회합을 일으킨다는 기존 hybrid 상태방정식의 가정과 대비되기 때문에 그 항을 계산에 고려하지 않는 것이 더 타당하다고 판단했다. 그래서 기존 Hybrid 상태방정식의 회합효과를 제외하는 형태로 계산 방식을 변화시켰다. 또 용매의 순수 파라미터의 경우 물성 데이터를 통해 추산하는 형태로 최적화되었는데 이 과정이 계산 시간을 증가시켰기 때문에 해당 파라미터들을 이 방식이 아닌 T_c , P_c 등 임계상수를 이용하여 계산하는 식을 활용하여 hybrid 상태방정식에 적용시켰다. 앞서 논의한 방법들을 적용하여 본 연구의 실험데이터들을 사용하여 계산한 결과 기존 결과와 큰 차이를 보이지 않았으며 계산 시간이 많이 단축되는 개선효과를 얻을 수 있었다.

주요어 : Hybrid 상태방정식, 고분자고분자 상평형, 3성분계, 초임계 유체, 이산화탄소, 생분해성 고분자고분자, 고압 상평형

학번 : 2010-20979

목차

국문 요약.....	i
목차.....	iii
그림 목차.....	v
표 목차.....	viii
1. 서론.....	1
1.1 개관.....	1
1.1.1 생분해성 고분자의 상평형.....	1
1.1.2 연구 목적 및 범위.....	3
2. 생분해성 고분자 다성분계 시스템 상평형 측정.....	5
2.1 실험.....	5
2.1.1 실험 장치 및 실험 과정.....	5
2.1.2 단량체 + 초임계 이산화탄소 2성분계 시스템.....	9
2.1.2.1 재료.....	9
2.1.2.2 결과 및 고찰.....	9
2.1.3 생분해성 고분자가 포함된 3성분계 시스템.....	27

2.1.3.1	재료.....	27
2.1.3.2	결과 및 고찰.....	27
3.	고분자 - 이산화탄소 시스템의 상태방정식 계산 및 개선.....	57
3.1	선행 연구 검토.....	57
3.1.1.	고분자 시스템의 상평형 계산.....	57
3.2	The Hybrid Equation of State.....	61
3.2.1.	The Hybrid Equation of State modification.....	78
3.2.2.	Modified Hybrid EOS의 계산 결과 및 고찰.....	83
4.	결론 및 향후 과제.....	102
5.	참고 문헌.....	105
	Abstract.....	108

그림 목차

그림 2.1	가변 부피 평형 셀의 구조도.....	6
그림 2.2	에탄올 - 이산화탄소 시스템의 Reference test.....	11
그림 2.3	(a) THF - A (b) THFMA 의 화학 구조도.....	12
그림 2.4	PR-EOS를 이용한 CO ₂ - THF-A 시스템의 계산 결과.....	24
그림 2.5	PR-EOS를 이용한 CO ₂ - THFMA 시스템의 계산 결과.....	25
그림 2.6	PLLA 무게 분율 1.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	35
그림 2.7	PLLA 무게 분율 2.5%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	36
그림 2.8	PLLA 무게 분율 3.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	37
그림 2.9	PDLA 무게 분율 1.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	43
그림 2.10	PDLA 무게 분율 2.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	44
그림 2.11	PDLA 무게 분율 3.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화 탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	45
그림 2.12	PCL 무게 분율 1.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄 소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	51
그림 2.13	PCL 무게 분율 2.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄 소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	52
그림 2.14	PCL 무게 분율 3.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄 소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프.....	53
그림 2.15	PLLA 무게 분율 2.5%일때, 다양한 온도 조건에서의 압력 - 이산화탄소 무게분율 상거동 그래프.....	54

그림 2.16 PDLA 무게 분율 2.0%일때, 다양한 온도 조건에서의 압력 - 이산화탄소 무게분율 상거동 그래프.....	55
그림 2.17 다양한 PDLA 무게 분율 조건에서 일정온도 (T = 343.15K)에 따른 압력 - 이산화탄소 무게분율 상거동 그래프.....	56
그림 3.1 PLLA 무게 분율 1.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	66
그림 3.2 PLLA 무게 분율 2.5%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	67
그림 3.3 PLLA 무게 분율 3.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	68
그림 3.4 PDLA 무게 분율 1.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	70
그림 3.5 PDLA 무게 분율 2.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	71
그림 3.6 PDLA 무게 분율 3.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	72
그림 3.7 PCL 무게 분율 1.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	74
그림 3.8 PCL 무게 분율 2.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	75
그림 3.9 PCL 무게 분율 3.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	76
그림 3.10. Hybrid 상태방정식에 적용되는 용매의 파라미터 계산법 변화.....	80
그림 3.11 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PLLA wt% = 1.0%.....	85
그림 3.12 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PLLA wt% = 2.5%.....	86

그림 3.13 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PLLA wt% = 3.0%.....	87
그림 3.14 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PDLA wt% = 1.0%.....	90
그림 3.15 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PDLA wt% = 2.0%.....	91
그림 3.16 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PDLA wt% = 3.0%.....	92
그림 3.17 본 연구 외 PLLA 분자량 (MW = 189,000)에서의 무게 분율 1.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	93
그림 3.18 본 연구 외 PLLA 분자량 (MW = 189,000)에서의 무게 분율 2.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	94
그림 3.19 본 연구 외 PLLA 분자량 (MW = 189,000)에서의 무게 분율 3.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 Hybrid 상태방정식 계산 결과.....	95
그림 3.20 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PCL wt% = 1.0%.....	97
그림 3.21 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PCL wt% = 2.0%.....	98
그림 3.22 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PCL wt% = 3.0%.....	99

표 목차

표 2.1. Peng-Robinson 상태방정식을 적용하기 위한 실험물질의 임계 파라미터 및 이심인자.....	13
표 2.2. CO ₂ + Tetrahydrofurfuryl acrylate의 상거동 실험 결과.....	14
표 2.3. CO ₂ + Tetrahydrofurfuryl methacrylate의 상거동 실험 결과..	18
표 2.4 PR-EOS를 이용한 CO ₂ - THF-A, THFMA 시스템의 이원 상호 작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%) 계산 결과.	26
표 2.5 실험 물질의 물성 및 구조도.....	28
표 2.6 PLLA + Dichloromethane + CO ₂ 의 상거동 실험 결과.....	30
표 2.7 PDLA + Dichloromethane + CO ₂ 의 상거동 실험 결과.....	38
표 2.8 PCL + Dichloromethane + CO ₂ 의 상거동 실험 결과.....	46
표 3.1 Hybrid 상태방정식 계산에 이용되는 파라미터.....	65
표 3.2 PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원상호작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%).....	69
표 3.3 PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원상호작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%).....	73
표 3.4 PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원상호작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%).....	75
표 3.5. PLLA, PDLA 시스템의 유사한 조건 하에서 실험결과 값 비교	81
표 3.6 PLLA, PDLA, PCL 고분자 파라미터의 변화.....	84

표 3.7 PLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원 상호작용 파라미터 (binary interaction parameter)와 AADP(%) 값의 변화.....	89
표 3.8 본 연구 외 보고된 PLLA 분자량($M_w = 189,000$)에서의 실험 데이터를 변화시킨 Hybrid 상태방정식을 이용하여 모델링 한 결과.....	96
표 3.9 PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원 상호작용 파라미터 (binary interaction parameter)와 AADP(%) 값의 변화.....	100

1. 서론

1.1 개관

1.1.1 생분해성 고분자의 상평형

오늘날, 지구 온난화 등의 여러 환경문제로 인하여 환경을 고려한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그런 노력 중의 일환으로 생분해성 고분자가 중요한 대체 소재로 대두되었다. 생분해성 고분자는 기존 원유를 기반으로 한 석유화학제품들과는 다르게 이산화탄소 배출이 거의 없고, 친환경적인 소재를 원료로 하여 합성된다. 이런 장점 덕에 생분해성 고분자들은 많은 연구가 진행되고 있고, 그를 통해 제작된 제품들은 실생활에 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 이 연구에 주로 사용된 PLA(Poly lactic acid, CAS# 26100-51-6)는 사탕수수나 전분, 타피오카 뿌리 등을 통해 합성된다[1]. PLA는 주로 플라스틱 용기나 의약분야, 티백이나 3D 프린터용 소재 등, 다양하게 사용되고 있으며[2], 최근에는 자동차용 소재 개발 분야에서도 기존의 원유를 기반으로 한 소재에 비해 친환경적이기 때문에 활발하게 연구가 진행되고 있다[3]. 이 외에도 또 다른 생분해성 고분자인 PCL(Polycaprolactone, CAS# 24980-41-4)은 PLA와 비슷한 용도로 이용되고 있으며, PCL은 사람의 몸과 같은 생리화학적 조건하에서 에스테르 연결이 가수분해로 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, 그 이유는 기존에 널리 사용되고 있는 폴리락타이드보다 PCL

이 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 분야에도 이용되고 있다[4].

초임계 유체를 이용한 공정은 앞서 언급한 생분해성 고분자들의 정제 및 제조, 분리 등 다양한 분야에 활용될 수 있다[5]. 초임계 유체를 이용하면 상대적으로 고압의 시설들이 필요하다는 단점이 존재하지만 환경 친화적이고 밀도는 액체에 가까우며, 점도는 기체처럼 매우 낮기 때문에 추출 등의 여러 공정에서 큰 장점을 나타낸다[6]. 특히 주로 사용되는 이산화탄소의 경우에는 낮은 임계온도 ($T_c = 304.12K$)와 독성이 없고 불연성이며, 가격이 싸다는 두드러지는 장점이 있기 때문에 초임계 유체 공정의 용매로서 많이 활용되고 있다[7].

고분자고분자와 용매간의 상거동 데이터는 공정을 최적화하고 설계하는데 중요한 의미를 지닌다. PLA와 PCL같은 많은 생분해성 고분자고분자의 경우 기존 연구들을 통하여 여러 상거동 데이터가 보고되었지만, 저분자부터 고분자까지 넓은 범위에 걸쳐 다양하게 사용되고 있는 실정과는 다르게 저분자량의 상거동 데이터에 주로 집중되어 학계에 보고되고 있었다. 또한 기존 발표된 생분해성 고분자고분자의 상거동을 다룬 논문들은 단순한 실험데이터에 국한되어 있어 분석은 가능하지만 이 데이터들을 열역학적으로 예측하고 모델링하려는 시도는 많지 않았다[8-13].

1.1.2 연구 목적 및 범위

생분해성 고분자 고분자는 기존 원유를 기반으로 하는 제품들과는 달리 친환경적인 원료를 통해 합성되기 때문에 새로운 대체 재료로써 활발하게 활용되고 있다. 그렇기 때문에 이런 생분해성 고분자 고분자와 용매간의 상거동 데이터는 생분해성 고분자 고분자를 제조, 정제, 분리하는 등 공정을 설계하고 최적화하는데 필요한 기초자료로서 큰 가치를 가지고 있다. 그러나 앞서 설명했듯이 생분해성 고분자 고분자의 경우 저분자량에서부터 고분자량까지 다양한 범위에 걸쳐 활용되는 실정이지만, 많은 연구결과들이 낮은 분자량에 집중되어 실험이 진행되거나 어느 특정 영역에 집중되어 있는 등 다양한 영역에 걸쳐 실험이 이루어지지 않는 경우가 많았다. 또한 결과를 토대로 열역학적인 모델링을 수행하지 않고 실험 결과와 데이터 경향성을 분석하는 연구결과가 대부분이었다. 즉, 생분해성 고분자 고분자가 포함된 상거동에 대한 연구는 진행되고 있었으나, 그것을 실제로 공정에 활용하기 위한 시도는 적었다는 결론을 얻을 수 있었다.

정확한 상태방정식을 사용하여 열역학적 물성들과 상평형에 대하여 예측하는 것은 화학 및 그와 관련된 산업에서 중요한 문제이다. 그리고 이는 상태방정식을 이용한 정확한 예측을 통해 해결할 수 있다. 또한, 최근 초고압 같은 극한 상태에서의 조업이 증가하고 있고, 고분자와 같은 다양한 물질과 다성분계 시스템을 포함한, 보다 복잡하고 거대화된 공정들의 요구도 증가하고 있다. 이에 따라 비교적 적용범위가 넓고 다양한 종류의 물질에 적용 가능한 상태방정식에 대한 연구의 필요성은 더욱 증대되고 있다고 할 수 있다.

이런 관점에서 봤을 때, 이 연구의 목적은 첫번째로 신뢰성 있는 정확한 생분해성 고분자 고분자 다성분계 시스템의 실험 데이터를 얻고, 두번째로 이를 정확하게 표현할 수 있는 상태방정식의 선정 및 개선을 통해 모델링을 수행하여 공정 설계의 기초 데이터를 제공하는 데에 있다.

이를 위하여, 2장에서는 다성분계 시스템 실험을 하기에 앞서 생분해성 고분자 고분자의 단량체인 Tetrahydrofurfuryl acrylate, Tetrahydrofurfuryl methacrylate 와 초임계 이산화탄소간의 상거동을 측정하였다. 그리고 생분해성 고분자 고분자인 PLLA, PDLA PCL을 대상으로 디클로로메탄과 이산화탄소간의 3성분계 상거동을 측정하였다. 실험 범위는 온도는 313.15K ~ 373.15K까지, 압력은 약 300bar까지 측정하였다.

3장에서는 기존의 발표된 고분자 고분자와 이산화탄소 시스템에서 사용되는 Hybrid 상태방정식을 개선하였다. 기존에 사용되던 Hybrid 상태방정식의 회합효과를 설명하기 위해 도입한 SAFT 항이 용매가 회합성을 가지지 않는 시스템에서는 고려하지 않는 것이 더 타당하다고 판단하여 회합 효과를 고려하지 않는 형태로 상태방정식을 변화시켰다. 또 기존 용매의 순수 파라미터의 경우 물성 데이터를 통해 추산하는 형태로 최적화되었는데 이런 방식에서 벗어나 기존에 정의된 방법인 임계 상수들을 통하여 계산하는 방법을 적용하여 계산하였다. 그리고 이성질체 관계에 있는 물질들간의 상거동 압력 비교를 통해 파라미터를 일관성 있게 통합하였다.

2. 생분해성 고분자 고분자 다성분계 시스템 상평형 측정

2.1 실험

2.1.1 실험 장치 및 실험 과정

혼합물의 상거동을 측정하는 실험 방법은 실험을 수행하는 온도와 압력, 그리고 측정하고자 하는 물질의 특성을 고려하여 정하게 된다. 이번 연구에서는 초임계 유체를 포함하는 혼합물의 상거동을 측정하기 때문에, 장치는 고온 고압에 견딜 수 있어야 한다. 즉, 이 실험에 대한 측정은 위의 조건에 부합되면서 구름점(cloud point, CP), 기포점(bubble point, BP)으로 정의할 수 있는 상분리 압력을 눈으로 관측 가능한 가변 부피 평형 셀(Variable Volume View Cell, VVVC)로 수행하였다. 이 장치에 대한 좀더 상세한 세부사항은 그림 2.1과 참고문헌에 나타나 있다[13-14].

이 가변 부피 장치의 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.

실제 실험 측정은 다음과 같은 순서로 이루어진다. 일단 실험하려는 시스템 물질들의 각 조성을 결정한 후에, 고체 시료라면 핀셋을 이용해서 가변 부피 평형 셀 내에 ± 0.001 g 오차 범위 내에서 주입한다. 용매로 사용되는 시료 물질이 액체라면 ± 0.001 g 오차범위 내에서 주사기를 이용해 가변 부피 평형 셀 내로 주입한다. 그 다음 퍼지 과정에서 이산화탄소를 소량(약 0.05g) 정도 주입하고 천천히 배출하는

과정을 2~3회 정도 반복함으로써 셀 내부의 잔여 공기를 제거한다.

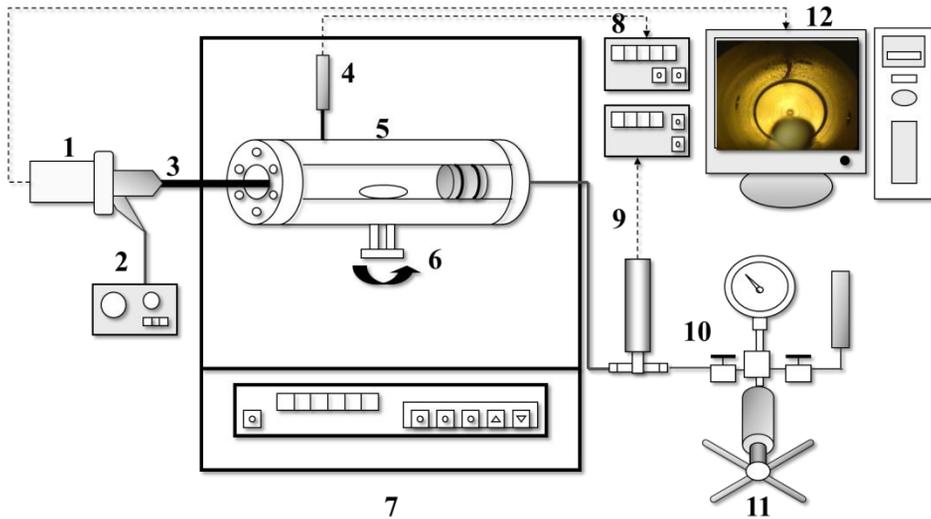


그림 2.1. 가변 부피 평형 셀의 구조도 : 1, 카메라; 2, 라이트 소스; 3, 셀 내부 관측을 위한 내시경(Borescope); 4, 열전대; 5, 실험 셀; 6, 자성 교반기; 7. 공기 중탕 (Air bath); 8. 디지털 온도계; 9. 디지털 압력 변환계; 10. 압력계 측정기; 11. 핸드 펌프; 12. 모니터

그리고 원하는 조성의 이산화탄소 양을 ± 0.001 g 오차범위 내에서 약 140bar 정도의 압력을 가진 고압 이산화탄소 탱크를 이용해서 주입한다. 이러한 과정에서 들어가는 물질의 총량은 셀 내부 부피 및 상변화 관찰의 용이성을 위하여 약 8g 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 ± 0.045 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, 구름점(CP)이나 기포점(BP)이 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 실험데이터 평균값을 해당 조건의 최종 실험 결과값으로 기록한다. 그리고 이러한 일련의 측정 과정에서 셀의 온도는 약 ± 0.1 K의 변동폭 내로 유지해 준다. 또한 상분리 관측에 있어서 셀 내부는 사파이어 윈도우와 연결된 셀 내부를 관측 가능하게 하는 내시경 (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 본 연구의 측정 범위 (50~300bar) 내에서는 평균적으로 약 0.1bar의 측정 불확실도(신뢰수준 95%)를 나타내고, 온도계는 측정 범위 (313.15~363.15K) 내에서는 평균적으로 약 0.021K의 측정 불확실도(신뢰수준 95%)를 나타낸다.

2.1.2 단량체 + 초임계 이산화탄소 2성분계 시스템

단량체 + 초임계 이산화탄소간의 2성분계 시스템에 대한 연구는 본격적인 다성분계 생분해성 고분자 고분자 시스템의 상거동 측정에 앞서 수행했던 것으로서 생분해성 고분자 고분자의 단량체들을 대상으로 실험한 2성분계 시스템에 대한 연구 결과이다.

2.1.2.1 재료

THF-A (Tetrahydrofurfuryl acrylate, Chemical Abstract Service Registry Number 2399-48-6, 98.5 mol% minimum purity) 와 THFMA (Tetrahydrofurfuryl acrylate, Chemical Abstract Service Registry Number 2399-48-6, 98.5 mol% minimum purity)는 미원상사(주)(경기, 대한민국)에서 구입하였다. 이 두 물질들은 추가적으로 순도를 높이기 위한 처리는 하지 않았는데, 그 이유는 가스크로마토그래피로 분석을 해본결과 약 98.5mol%의 순도를 보였기 때문이다. 이산화탄소 (99.99 mol% minimum purity)는 Korea Industrial Gases (서울, 대한민국)에서 구입하였다.

2.1.2.2 결과 및 고찰

본격적인 실험에 앞서, VVVC 실험 장치와 실험 절차의 신뢰성을 확인하기 위해 Reference Test를 실시하였다. 테스트로 선정된 시스템은 다양한 실험결과가 보고된 에탄올 - 이산화탄소의 2성분계

시스템으로 온도 범위는 313.15K과 333.15K범위 내의 실험결과를 비교하였다[15-18]. 이번 연구에서 사용된 VVVC와 기존에 보고된 실험결과 간의 비교는 그림 2.2에 나타나 있다.

아래의 실험결과를 토대로 볼 때 여러 문헌과 실제 실험 결과가 일치함을 알 수 있었고, 이를 통해 연구에서 사용된 VVVC 장치의 건전성이 검증되었으며 실험절차가 타당하다는 결론을 내릴 수 있었다.

THF-A와 THFMA의 실험은 온도 313.15K에서 363.15K까지 총 6개 영역에 걸쳐 수행하였으며, 이산화탄소의 몰분율 범위는 약 0.5에서 0.9까지의 범위를 실험하였다. 실험결과 상분리 압력은 약 6MPa에서 17MPa 의 영역에 걸쳐 관측되었다. 실험에 사용된 물질들의 상세한 물성 및 실험결과는 그림 2.4-2.5 및 표 2.1-3에 나타나있다.

그리고 실험을 통해 얻어진 데이터를 토대로 Peng-Robinson 상태방정식(PR-EOS)을 이용하여 실험결과 데이터들을 열역학적으로 모델링하였다. 상세한 PR-EOS 공식은 아래와 같다[19].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

또한 혼합물의 상거동을 설명하기 위해 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을 이용하여 실험데이터의 신뢰도를 검증하였다

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

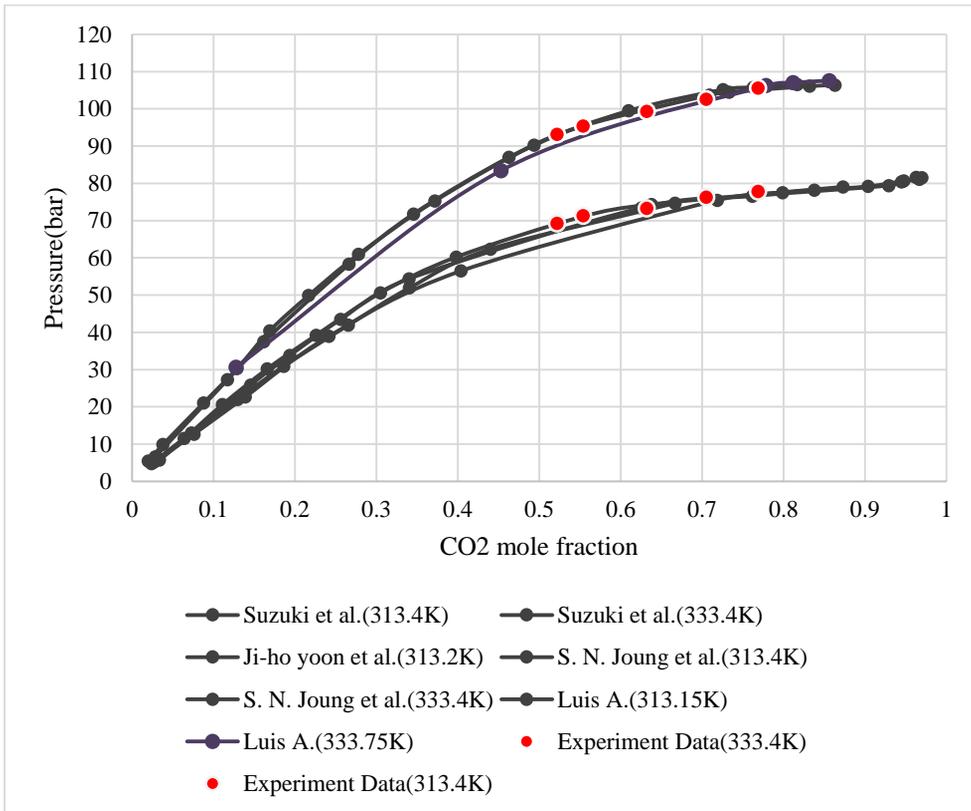
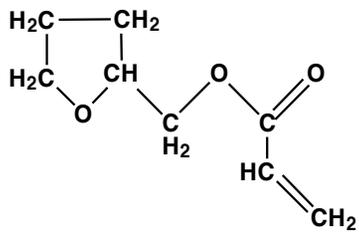
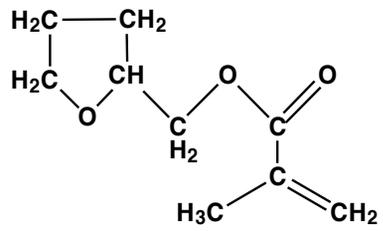


그림 2.2. 에탄올 - 이산화탄소 시스템의 Reference test



(a)



(b)

그림 2.3. (a) THF - A (b) THFMA 의 화학 구조도

표 2.1. Peng-Robinson 상태방정식을 적용하기 위한 실험물질의 임계
파라미터 및 이심인자

물 질	T _C (K)	P _C (bar)	ω	비 고
CO ₂	304.1 ^a	73.8 ^a	0.239 ^a	
THF-A	662.1	30.7	0.368	N-R ^b
	657.5	30.7	0.480	C-G ^c
THFMA	657.6	26.0	0.424	N-R ^b
	656.7	25.0	0.516	C-G ^c

^a Reference [20].

^b Nannoolal-Rarey group contribution method and Lee-Kesler method.

^c Constantinou-Gani group contribution method and Lee-Kesler method.

표 2.2. CO₂ + Tetrahydrofurfuryl acrylate의 상거동 실험 결과^a

T(K)	P(bar)	Mole fraction of CO ₂	Transition ^b
363.15	100.3	0.570	BP
	105.5	0.604	BP
	116.2	0.646	BP
	131.4	0.689	BP
	139.1	0.741	BP
	155.5	0.788	BP
	168.4	0.846	BP
	172.9	0.889	BP
	171.7	0.908	DP
	168.5	0.934	DP
353.15	88.9	0.570	BP
	97	0.604	BP
	105.8	0.646	BP
	118.2	0.689	BP
	124.7	0.741	BP
	139.1	0.788	BP
	151.8	0.846	BP
	154.9	0.889	BP

	155.5	0.908	DP
	152	0.934	DP
343.15	79.4	0.570	BP
	85.5	0.604	BP
	92.2	0.646	BP
	104.1	0.689	BP
	108.5	0.741	BP
	121.5	0.788	BP
	132.3	0.846	BP
	136.4	0.889	BP
	137.4	0.908	DP
	134.1	0.934	DP
333.15	69.8	0.570	BP
	75.7	0.604	BP
	81	0.646	BP
	90	0.689	BP
	93	0.741	BP
	105.7	0.788	BP
	114.1	0.846	BP
	114.8	0.889	BP

	117.5	0.908	DP
	115.2	0.934	DP
323.15	61.5	0.570	BP
	63.4	0.604	BP
	69.4	0.646	BP
	77.5	0.689	BP
	80.7	0.741	BP
	89.4	0.788	BP
	97.1	0.846	BP
	96.3	0.889	BP
	97.7	0.908	BP
	97	0.934	BP
313.15	51.9	0.570	BP
	56.4	0.604	BP
	59.5	0.646	BP
	65.6	0.689	BP
	67.1	0.741	BP
	73	0.788	BP
	82.6	0.846	BP
	80.5	0.889	BP

79.7	0.908	BP
79.3	0.934	BP

^a Standard uncertainties are $u(T) = \pm 0.0815$ K, $u(P) = \pm 0.0698$ bar, and $u(w) = \pm 0.0016$ g [21,22].

^b BP : bubble-point, CP : critical-point, DP : dew-point

표 2.3 CO₂ + Tetrahydrofurfuryl methacrylate의 상거동 실험 결과^a

T(K)	P(bar)	Mole fraction of CO ₂	Transition ^b
363.15	101	0.565	BP
	106.6	0.609	BP
	116.1	0.651	BP
	125.6	0.684	BP
	136	0.725	BP
	146.5	0.766	BP
	153	0.785	BP
	164.4	0.828	BP
	166.4	0.85	BP
	172.4	0.887	BP
	174.1	0.9	DP
	175.2	0.921	DP
	177	0.938	DP
	172	0.946	DP
353.15	90.4	0.565	BP
	99.6	0.609	BP
	105.5	0.651	BP
	111.5	0.684	BP

	123.4	0.725	BP
	130.4	0.766	BP
	137	0.785	BP
	146.2	0.828	BP
	150.2	0.85	BP
	154.4	0.887	BP
	157	0.9	DP
	157.9	0.921	DP
	160.1	0.938	DP
	156.1	0.946	DP
343.15	80	0.565	BP
	87.3	0.609	BP
	92.3	0.651	BP
	98.5	0.684	BP
	108.6	0.725	BP
	113.6	0.766	BP
	120.8	0.785	BP
	127.6	0.828	BP
	132.6	0.85	BP
	135	0.887	BP
	138	0.9	DP

	139	0.921	DP
	141.6	0.938	DP
	138	0.946	DP
333.15	69.7	0.565	BP
	78.7	0.609	BP
	80.4	0.651	BP
	85	0.684	BP
	93.9	0.725	BP
	96.6	0.766	BP
	104.3	0.785	BP
	108.6	0.828	BP
	113.9	0.85	BP
	114.4	0.887	BP
	117.1	0.9	DP
	118.6	0.921	DP
	122	0.938	DP
	118.2	0.946	DP
323.15	61.8	0.565	BP
	68.7	0.609	BP
	70.9	0.651	BP

72.8	0.684	BP	
81	0.725	BP	
82	0.766	BP	
88.7	0.785	BP	
90.4	0.828	BP	
94	0.85	BP	
94.4	0.887	BP	
96.9	0.9	BP	
98.2	0.921	BP	
101.5	0.938	BP	
98.8	0.946	BP	
313.15	52.8	0.565	BP
	60.3	0.609	BP
	60.2	0.651	BP
	60.4	0.684	BP
	66.8	0.725	BP
	68.6	0.766	BP
	74.5	0.785	BP
	74.7	0.828	BP
	75.3	0.85	BP
	77	0.887	BP

78.7	0.9	BP
80.5	0.921	BP
83.1	0.938	BP
80.6	0.946	BP

^a Standard uncertainties are $u(T) = \pm 0.0815$ K, $u(P) = \pm 0.0698$ bar, and $u(w)$

$= \pm 0.0016$ g [21,22]

^b BP : bubble-point, CP : critical-point, DP : dew-point

이 상태방정식에 적용하기 위해서 THF-A 와 THFMA 의 임계변수들은 Nannoolal-Rarey group contribution method 와 Constantinou-Gani group contribution method 를 이용하여 계산했으며, 이심인자는 Lee-Kesler method 를 통해 구하였다[23-25]. 각각의 방법으로 구한 변수들을 상태방정식에 대입하여 어떠한 방법을 적용시켰을 때, 더 실험결과와 계산결과간의 오차가 적은지 판단하였다. 그 차이를 판별하기 위한 목적함수 목적함수 (Objective function, OBF)과 AADP (absolute average deviation of pressure) 는 아래와 같은 식을 통하여 계산된다.

$$OBF = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (5)$$

$$AADP(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N |(P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}) / P_i^{\text{exp}}|}{N} \times 100 \quad (6)$$

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

실험에 사용된 물질들의 순수 물성과 계산과 실험과의 비교 결과는 와 그림 2.4-5와 표2.4에 나타나 있다. 비교결과 Constantinou-Gani method는 353.15K과 363.15K을 제외하고는 약간 높은 계산결과(~7bar)를 나타내었고, 반대로 Nannoolal-Rarey method은 다소 낮은 계산결과(~5bar)를 보여주었다. 이와 같은 결과를 통해 봤을 때, Constantinou-Gani method가 Nannoolal-Rarey method보다는 전반적으로 더 좋은 계산결과를 나타낸다고 결론 내릴 수 있었다.

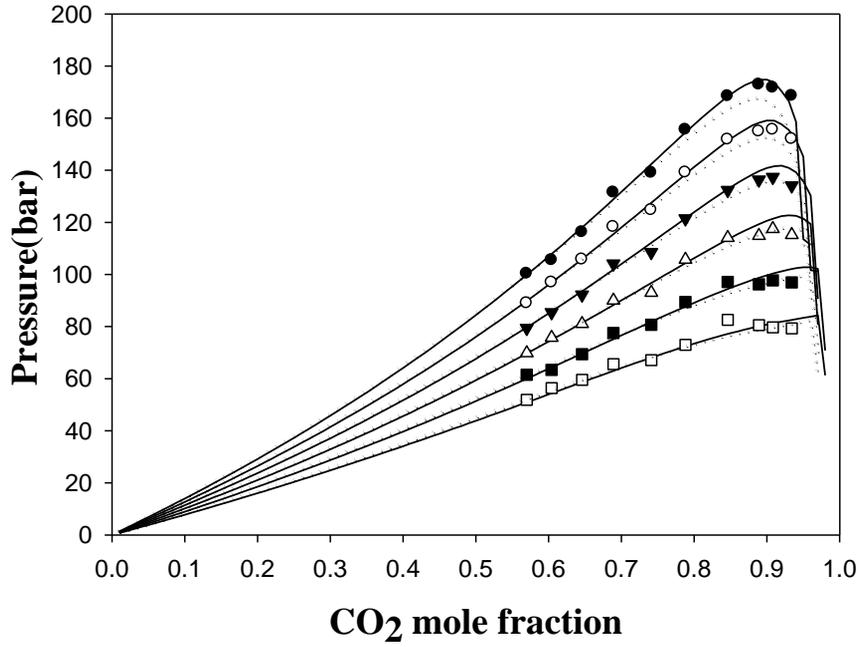


그림 2.4. PR-EOS를 이용한 CO₂ - THF-A 시스템의 계산 결과. . ●, 363.15K; ○, 353.15K; ▼, 343.15K; △, 333.15K; ■, 323.15K; □, 313.15K. 실선, Constantinou-Gani method; 파선, Nannoolal-Rarey method.

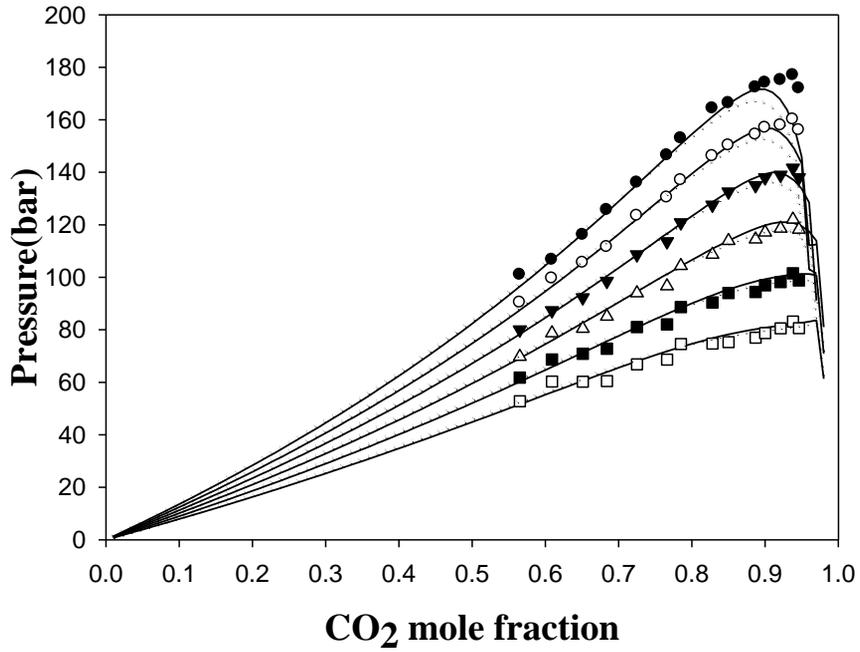


그림 2.5. PR-EOS를 이용한 CO_2 -THFMA 시스템의 계산 결과. ●, 363.15K; ○, 353.15K; ▼, 343.15K; △, 333.15K; ■, 323.15K; □, 313.15K. 실선, Constantinou-Gani method; 파선, Nannoolal-Rarey method.

표 2.4 PR-EOS를 이용한 CO₂ - THF-A, THFMA 시스템의 이원 상호 작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%) 계산 결과.

T/K	k_{ij}	AADP (%)	비 고
CO ₂ + Tetrahydrofurfuryl acrylate system			
313.15~363.15	0.0601	2.31	N-R ^a
	0.0444	1.91	C-G ^b
CO ₂ + Tetrahydrofurfuryl methacrylate system			
313.15~363.15	0.0745	3.25	N-R ^a
	0.0645	2.59	C-G ^b

^a Nannoolal-Rarey method and Lee-Kesler method.

^b Constantinou-Gani method and Lee-Kesler method.

2.1.3 생분해성 고분자 고분자가 포함된 3성분계 시스템

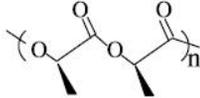
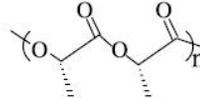
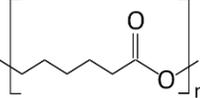
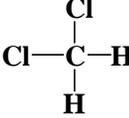
2.1.3.1 재료

고순도 L-lactide와 D-lactide는 Purac Biochem(네덜란드, chiral purity minimum 99.9%)를 통해 구입하여, 한국과학기술연구원 (서울, 대한민국)을 통해 Poly (L-lactic acid) (Mw 312,000, polydispersity 2.1), Poly (D-lactic acid) (Mw 359,000, polydispersity 1.7) 로 중합되었다. 각 고분자의 분자량과 다분산도는 GPC를 사용하여 측정되었다. Polycaprolactone (Mw 56,000, polydispersity 1.2)은 Sigma Aldrich(세인트루이스, 미주리, 미국)에서 구입했으며, GPC를 이용해 물질의 분자량과 다분산성을 확인하고 실험에 사용되었다. 이산화탄소 (99.9 mol% minimum purity)는 대한가스상사(서울, 대한민국)에서, 용매로 사용된 디클로로메탄(99.8 mol% minimum purity)의 경우 삼전화학(서울, 대한민국)에서 구입했다. 구조도 및 물성은 표 2.5에 나타나있다.

2.1.3.2 결과 및 고찰

PLLA, PDLA, PCL 등 생분해성 고분자를 초임계 상태의 용매에 녹이기 위해서는 온도 293.15~373.15K 범위 내에서 약 1500bar 이상의 상당한 수준의 고압이 요구되기 때문에, 이 문제를 해소하기 위해 디클로로메탄을 용매로서 첨가하였다[26]. 디클로로메탄을 용매로 선정한 이유는 상당히 다양한 화학공정에서 용매로 사용되고 있으며 다른 chlorohydrocarbon 용매들에 비해서 낮은 독성을 갖고 있기 때문이다[27].

표 2.5. 실험 물질의 물성 및 구조도

물질	분자량 (g/mol)	분자 구조	다분산성 (Polydispersity)
Poly(L-lactic acid) (PLLA)	312,000		2.1
Poly(D-lactic acid) (PDLA)	359,000		1.7
Polycaprolactone (PCL)	56,000		1.2
물질	분자량 (g/mol)	분자 구조	순도 (mol% purity)
디클로로메탄	84.93		0.998
이산화탄소	44.01	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	0.999

생분해성 고분자 고분자들과 디클로로메탄, 이산화탄소가 포함된 3성분계 실험은 온도 313.15K에서 363.15K까지 총 6개 영역에 걸쳐 수행하였으며, 이산화 탄소의 몰분율 범위는 약 0.3에서 0.5까지의 범위를 실험하였다. 실험결과 상분리 압력은 약 30bar에서 350bar의 영역에 걸쳐 다양하게 관측되었다. 상세한 실험결과는 표 2.6-8과 그림 2.6-2.14에 나타나있다.

액체-기체 상 변화(L-V phase transition)가 나타나는 기포점(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. 구름점(CP)이 관측되는 영역에서는 기포점(BP)이 관측되는 영역에 비해서 상대적으로 온도 증가에 따라 상분리 압력이 급격하게 증가한다는 특징이 있으며, 실험조건이 고분자 고분자나 이산화탄소의 질량 분율이 높으면 낮은 온도에서도 기포점(BP)이 아니라 구름점(CP)이 측정되기도 한다. 그림 2.15-16은 이산화탄소 질량 분율에 따른 다양한 조건에서의 실험 결과를 나타낸다. 이를 통해 디클로로메탄은 생분해성 고분자 고분자에 좋은 용매라고 볼 수 있으며, 이산화탄소는 반대의 역할을 함을 알 수 있다. 또한 그림 2.17로부터 알 수 있는 사실은 고분자 고분자의 질량 분율이 상분리의 형태에 가장 큰 영향을 줄 것이라는 예상과는 다르게 가장 중요한 요인은 이산화탄소 / 디클로로메탄의 비율에 따라 결정된다는 점이다. 이러한 경향성은 그림에 나타난 343.15K 뿐만 아니라 모든 영역에서 비슷한 형태를 보인다. 이 시스템의 열역학적 모델링을 설명하기 위해서는 해당 상태방정식의 논의가 선행되어야

하므로, 관련 내용은 3장에 기술한다.

표 2.6 PLLA + Dichloromethane + CO₂의 상거동 실험 결과^a

PLLA mass fraction (w_1) = 1%			
Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.681	363.15	80.19	BP
w ₃ 0.319	353.15	71.85	BP
	343.15	64.24	BP
	333.15	56.24	BP
	323.15	48.68	BP
	313.15	42.47	BP
w ₂ 0.623	363.15	99.35	BP
w ₃ 0.377	353.15	72.38	BP
	343.15	64.89	BP
	333.15	57.13	BP
	323.15	48.90	BP
	313.15	42.48	BP
w ₂ 0.590	363.15	138.86	CP
w ₃ 0.410	353.15	103.33	CP
	343.15	70.09	CP
	333.15	62.81	CP
	323.15	42.40	BP
	313.15	44.95	BP
w ₂ 0.530	363.15	228.81	CP
w ₃ 0.470	353.15	193.15	CP
	343.15	160.01	CP

	333.15	117.80	CP
	323.15	75.56	CP
	313.15	51.15	BP
w ₂ 0.477	363.15	299.33	CP
w ₃ 0.523	353.15	261.42	CP
	343.15	224.42	CP
	333.15	178.77	CP
	323.15	136.13	CP
	313.15	86.37	CP

PLLA mass fraction (w₁) = 2.5%

Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.691	363.15	65.76	BP
w ₃ 0.309	353.15	61.23	BP
	343.15	52.90	BP
	333.15	47.09	BP
	323.15	40.98	BP
	313.15	34.96	BP
w ₂ 0.632	363.15	106.07	CP
w ₃ 0.368	353.15	78.94	BP
	343.15	69.97	BP
	333.15	61.04	BP
	323.15	52.89	BP
	313.15	45.06	BP

w ₂ 0.586	363.15	154.78	CP
w ₃ 0.414	353.15	118.27	CP
	343.15	81.09	BP
	333.15	64.99	BP
	323.15	56.27	BP
	313.15	47.76	BP
w ₂ 0.537	363.15	231.27	CP
w ₃ 0.463	353.15	194.68	CP
	343.15	155.50	CP
	333.15	113.37	CP
	323.15	64.84	CP
	313.15	53.66	BP
w ₂ 0.486	363.15	302.22	CP
w ₃ 0.514	353.15	264.52	CP
	343.15	224.83	CP
	333.15	183.22	CP
	323.15	138.97	CP
	313.15	89.62	CP

PLLA mass fraction (w₁) = 3%

Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.670	363.15	110.95	CP
w ₃ 0.330	353.15	78.00	BP
	343.15	69.50	BP

	333.15	61.13	BP
	323.15	52.32	BP
	313.15	45.10	BP
w_2 0.628	363.15	115.75	CP
w_3 0.372	353.15	79.70	BP
	343.15	70.29	BP
	333.15	61.71	BP
	323.15	54.85	BP
	313.15	47.19	BP
w_2 0.586	363.15	180.45	CP
w_3 0.414	353.15	143.76	CP
	343.15	105.33	CP
	333.15	69.42	BP
	323.15	60.19	BP
	313.15	51.42	BP
w_2 0.536	363.15	234.73	CP
w_3 0.464	353.15	197.18	CP
	343.15	158.28	CP
	333.15	117.61	CP
	323.15	73.02	CP
	313.15	52.03	BP
w_2 0.517	363.15	256.56	CP
w_3 0.483	353.15	219.92	CP
	343.15	182.39	CP

333.15	140.75	CP
323.15	96.67	CP
313.15	53.40	BP

^a Standard uncertainties are $u(T) = \pm 0.0815$ K, $u(P) = \pm 0.0698$ bar, and $u(w) = \pm 0.0016$ g[21,22].

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

^c BP : bubble-point, CP : cloud point

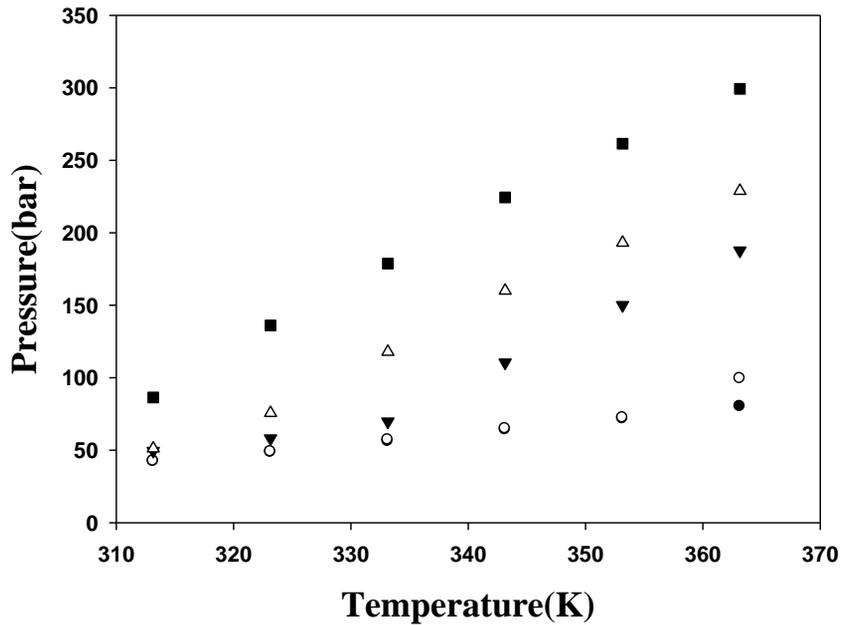


그림 2.6 PLLA 무게 분율 1.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.523; △, 0.471; ▼, 0.429; ○, 0.371 ; ●, 0.319.

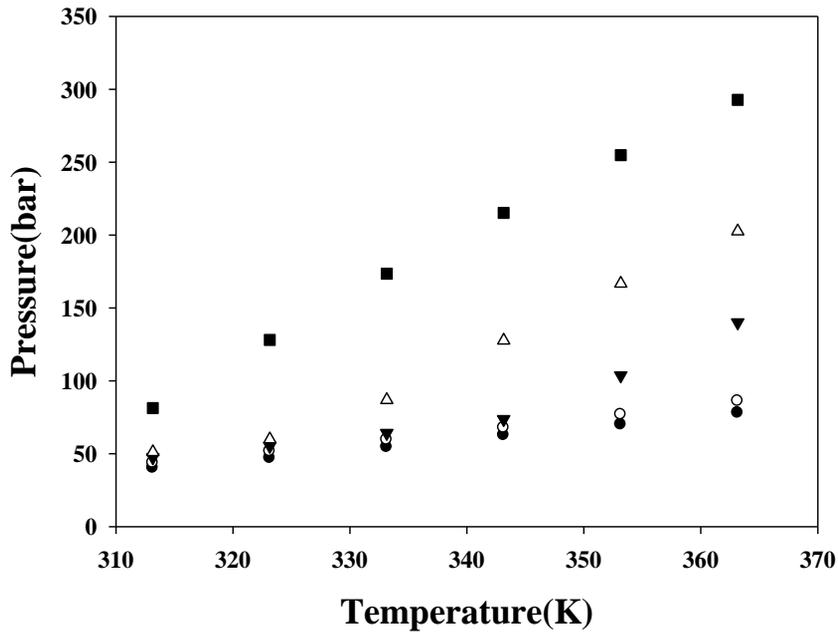


그림 2.7 PLLA 무게 분율 2.5%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) :

■, 0.514; △, 0.463; ▼, 0.414; ○, 0.368; ●, 0.309

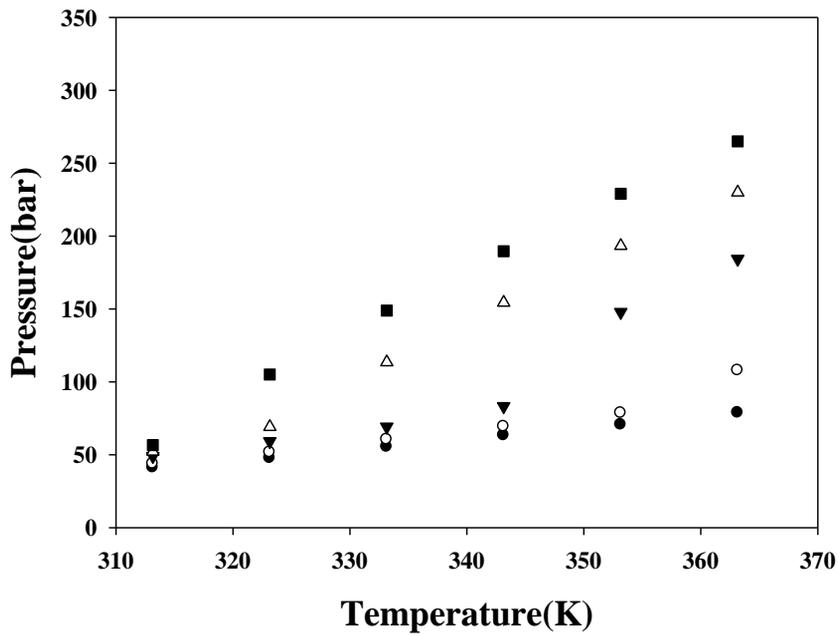


그림 2.8 PLLA 무게 분율 3.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.483; △, 0.465; ▼, 0.428; ○, 0.372; ●, 0.330

표 2.7 PDLA + Dichloromethane + CO₂의 상거동 실험 결과^a

PDLA mass fraction (w ₁) = 1%			
Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.690	363.15	76.40	BP
w ₃ 0.310	353.15	69.54	BP
	343.15	61.53	BP
	333.15	53.69	BP
	323.15	46.36	BP
	313.15	39.33	BP
w ₂ 0.655	363.15	84.48	CP
w ₃ 0.345	353.15	75.62	BP
	343.15	67.74	BP
	333.15	59.39	BP
	323.15	51.34	BP
	313.15	43.03	BP
w ₂ 0.592	363.15	151.39	CP
w ₃ 0.408	353.15	113.80	CP
	343.15	75.67	CP
	333.15	65.46	BP
	323.15	56.48	BP
	313.15	47.94	BP
w ₂ 0.526	363.15	238.78	CP
w ₃ 0.474	353.15	201.98	CP

	343.15	161.99	CP
	333.15	122.22	CP
	323.15	78.23	CP
	313.15	54.66	BP
w ₂ 0.485	363.15	300.38	CP
w ₃ 0.515	353.15	262.26	CP
	343.15	221.72	CP
	333.15	181.31	CP
	323.15	135.51	CP
	313.15	89.42	CP

PDLA mass fraction (w₁) = 2%

Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.692	363.15	77.98	BP
w ₃ 0.308	353.15	69.95	BP
	343.15	62.64	BP
	333.15	54.50	BP
	323.15	47.00	BP
	313.15	40.24	BP
w ₂ 0.656	363.15	86.11	CP
w ₃ 0.344	353.15	76.78	BP
	343.15	67.70	BP
	333.15	59.52	BP
	323.15	51.58	BP

	313.15	43.69	BP
w ₂ 0.503	363.15	139.99	CP
w ₃ 0.397	353.15	103.72	CP
	343.15	73.66	BP
	333.15	64.14	BP
	323.15	55.29	BP
	313.15	47.47	BP
w ₂ 0.545	363.15	202.54	CP
w ₃ 0.455	353.15	166.68	CP
	343.15	127.64	CP
	333.15	86.86	CP
	323.15	59.90	BP
	313.15	51.13	BP
w ₂ 0.487	363.15	292.71	CP
w ₃ 0.513	353.15	254.87	CP
	343.15	215.21	CP
	333.15	173.48	CP
	323.15	128.1	CP
	313.15	81.40	CP

PDLA mass fraction (w₁) = 3%

Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.693	363.15	78.74	BP
w ₃ 0.307	353.15	70.61	BP

	343.15	63.23	BP
	333.15	55.39	BP
	323.15	47.70	BP
	313.15	41.22	BP
w ₂ 0.638	363.15	107.79	CP
w ₃ 0.362	353.15	78.61	BP
	343.15	69.28	BP
	333.15	60.39	BP
	323.15	51.65	BP
	313.15	43.77	BP
w ₂ 0.576	363.15	184.29	CP
w ₃ 0.424	353.15	147.81	CP
	343.15	83.20	CP
	333.15	69.24	CP
	323.15	59.19	BP
	313.15	49	BP
w ₂ 0.554	363.15	229.97	CP
w ₃ 0.446	353.15	193.28	CP
	343.15	154.37	CP
	333.15	113.45	CP
	323.15	69.14	CP
	313.15	52.20	BP
w ₂ 0.501	363.15	264.96	CP
w ₃ 0.499	353.15	228.99	CP

343.15	189.57	CP
333.15	148.87	CP
323.15	105.10	CP
313.15	56.65	CP

a Standard uncertainties are $u(T) = \pm 0.0815$ K, $u(P) = \pm 0.0698$ bar, and $u(w) = \pm 0.0016$ g[21.22].

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

c BP : bubble-point, CP : cloud point

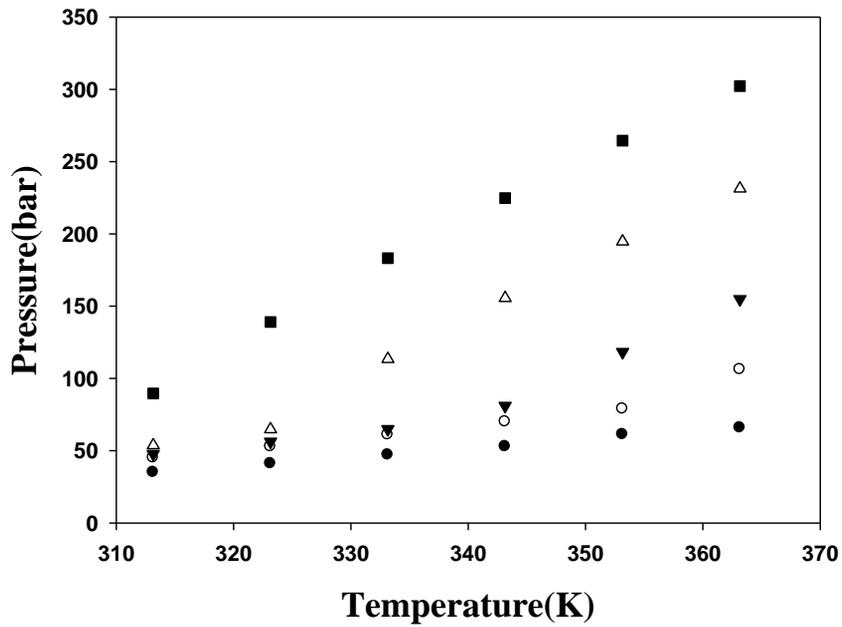


그림 2.9 PDLA 무게 분율 1.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.515; △, 0.474; ▼, 0.408; ○, 0.345; ●, 0.310

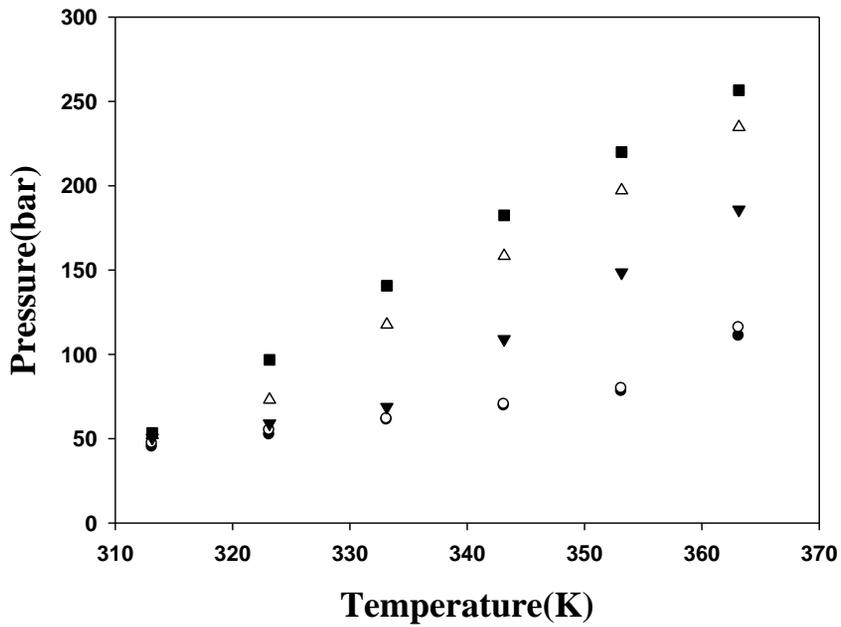


그림 2.10 PDLA 무게 분율 2.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3 성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.513; △, 0.455; ▼, 0.397; ○, 0.344; ●, 0.308

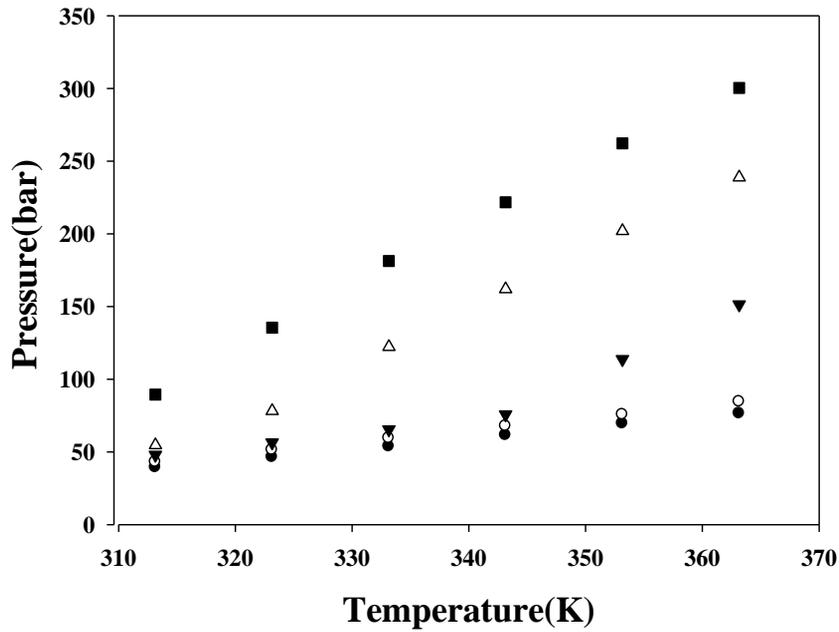


그림 2.11 PDLA 무게 분율 3.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.499; △, 0.446; ▼, 0.424; ○, 0.362; ●, 0.307.

표 2.8 PCL + Dichloromethane + CO₂의 상거동 실험 결과^a

PCL mass fraction (w ₁) = 1%			
Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.773	353.15	57.15	BP
w ₃ 0.227	343.15	51.52	BP
	333.15	45.11	BP
	323.15	39.49	BP
	313.15	32.57	BP
	303.15	25.65	BP
w ₂ 0.700	353.15	67.60	BP
w ₃ 0.300	343.15	60.58	BP
	333.15	53.35	BP
	323.15	46.80	BP
	313.15	40.13	BP
	303.15	33.46	BP
w ₂ 0.633	353.15	105.84	CP
w ₃ 0.367	343.15	67.26	BP
	333.15	58.62	BP
	323.15	50.36	BP
	313.15	42.47	BP
	303.15	34.58	BP
w ₂ 0.590	353.15	165.50	CP
w ₃ 0.410	343.15	122.99	CP
	333.15	79.49	CP
	323.15	55.86	BP
	313.15	47.44	BP
	303.15	39.02	BP
w ₂ 0.565	353.15	207.28	CP

w_3 0.435	343.15	165.49	CP
	333.15	121.92	CP
	323.15	77.62	CP
	313.15	50.33	BP
w_2 0.502	353.15	306.97	CP
w_3 0.498	343.15	267.17	CP
	333.15	231.70	CP
	323.15	186.92	CP
	313.15	138.36	CP

PCL mass fraction (w_1) = 2%

Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w_2 0.754	353.15	61.74	BP
w_3 0.246	343.15	55.27	BP
	333.15	48.39	BP
	323.15	42.48	BP
	313.15	36.64	BP
w_2 0.713	353.15	66.77	BP
w_3 0.287	343.15	59.55	BP
	333.15	52.47	BP
	323.15	45.97	BP
	313.15	39.48	BP
w_2 0.654	353.15	91.87	CP
w_3 0.346	343.15	69.01	BP

	333.15	60.69	BP
	323.15	53.11	BP
	313.15	45.11	BP
w ₂ 0.604	353.15	161.11	CP
w ₃ 0.396	343.15	121.31	CP
	333.15	79.29	CP
	323.15	56.78	BP
	313.15	48.79	BP
w ₂ 0.556	353.15	245.93	CP
w ₃ 0.444	343.15	205.45	CP
	333.15	161.91	CP
	323.15	116.02	CP
	313.15	68.08	CP
w ₂ 0.495	353.15	358.75	CP
w ₃ 0.505	343.15	313.20	CP
	333.15	267.33	CP
	323.15	224.44	CP
	313.15	176.57	CP

PCL mass fraction (w₁) = 3%

Mass fraction ^b	T(K)	P(bar)	Transition ^c
w ₂ 0.745	353.15	62.49	BP
w ₃ 0.255	343.15	57.06	BP
	333.15	50.30	BP

	323.15	43.59	BP
	313.15	38.06	BP
w ₂ 0.695	353.15	70.74	BP
w ₃ 0.305	343.15	63.53	BP
	333.15	56.11	BP
	323.15	48.97	BP
	313.15	42.44	BP
w ₂ 0.648	353.15	103.29	CP
w ₃ 0.352	343.15	69.18	BP
	333.15	61.07	BP
	323.15	55.05	BP
	313.15	46.13	BP
w ₂ 0.583	353.15	204.24	CP
w ₃ 0.417	343.15	162.51	CP
	333.15	119.63	CP
	323.15	74.71	CP
	313.15	52.54	BP
w ₂ 0.550	353.15	267.17	CP
w ₃ 0.450	343.15	227.84	CP
	333.15	185.14	CP
	323.15	138.74	CP
	313.15	93.35	CP
w ₂ 0.493	353.15	380.47	CP
w ₃ 0.506	343.15	337.47	CP

333.15	294.89	CP
323.15	248.27	CP
313.15	199.80	CP

a Standard uncertainties are $u(T) = \pm 0.0815$ K, $u(P) = \pm 0.0698$ bar, and $u(w) = \pm 0.0016$ g[21,22].

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.

c BP : bubble-point, CP : cloud point

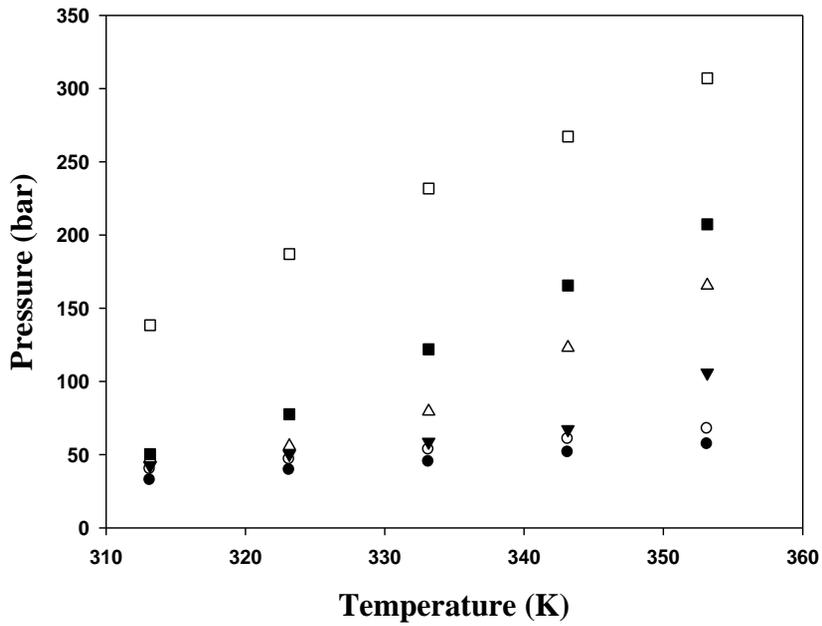


그림 2.12 PCL 무게 분율 1.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자코분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율): □, 0.497; ■, 0.453; △, 0.410; ▼, 0.367; ○, 0.300; ●, 0.227

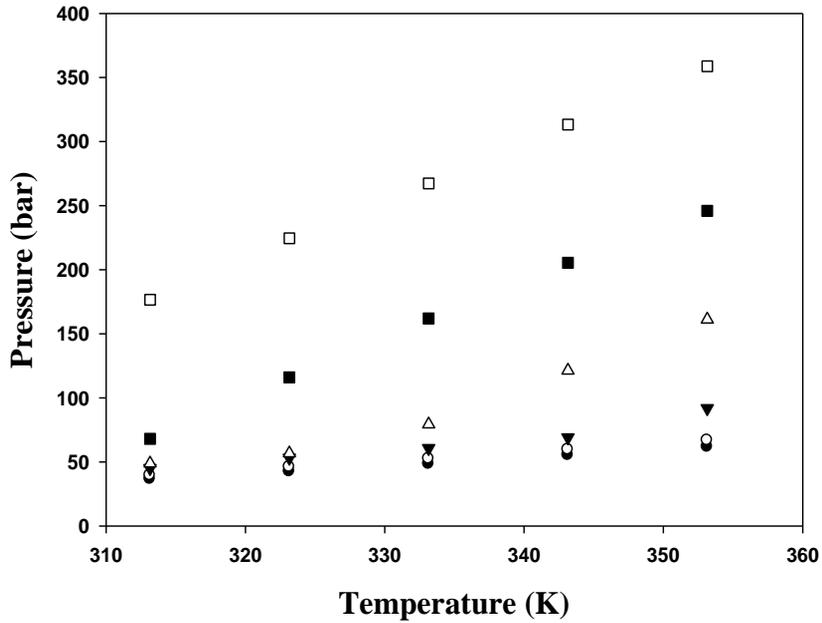


그림 2.13 PCL 무게 분율 2.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자코분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.505; ■, 0.443; △, 0.396; ▼, 0.346; ○, 0.287; ●, 0.245.

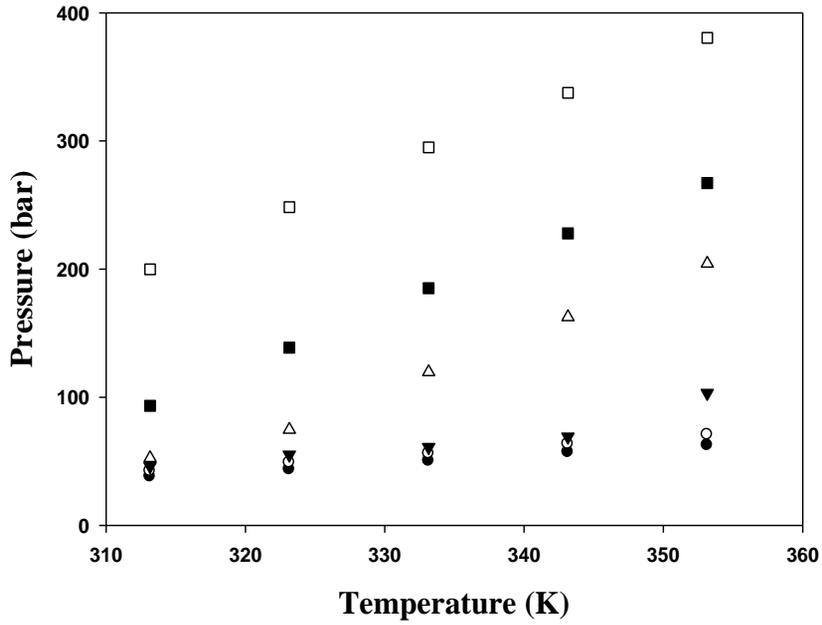


그림 2.14 PCL 무게 분율 3.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 3성분계 실험 압력-온도 그래프. 이산화탄소 무게 분율 (고분자코분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율): □, 0.506; ■, 0.450; △, 0.417; ▼, 0.352; ○, 0.305; ●, 0.254.

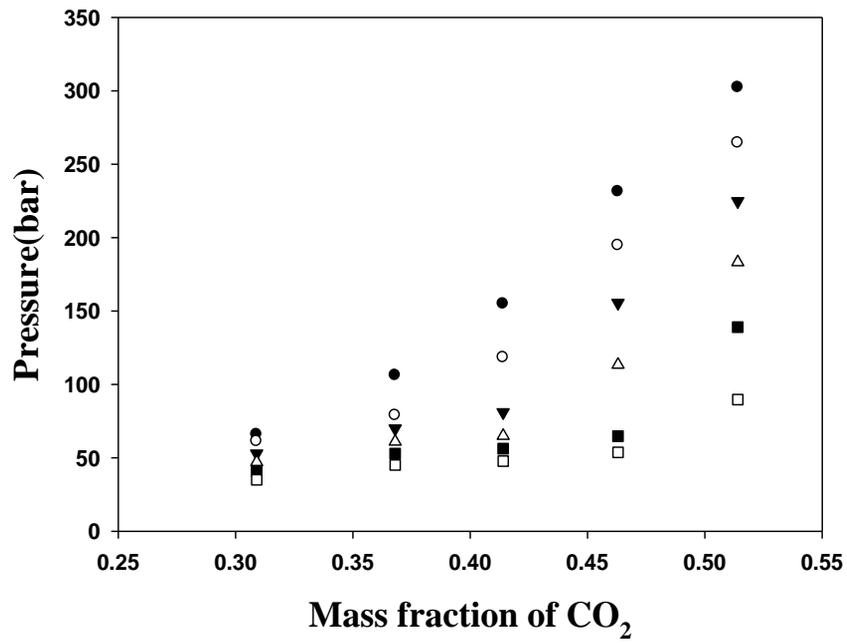


그림 2.15 PLLA 무게 분율 2.5%일때, 다양한 온도 조건에서의 압력 - 이산화탄소 무게분율 상거동 그래프. 온도조건 : ●, 363.15K; ○, 353.15K; ▼, 343.15K; △, 333.15K; ■, 323.15K; □, 313.15K.

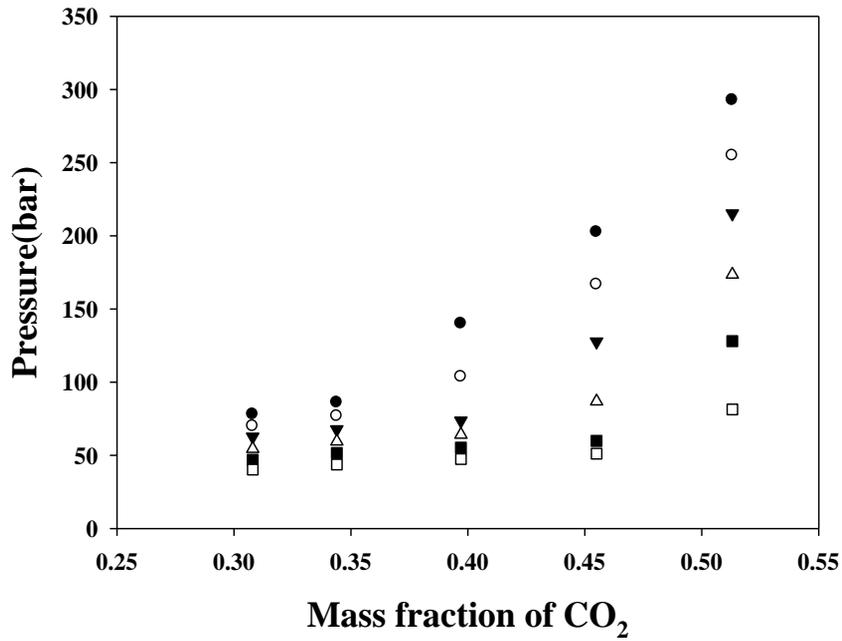


그림 2.16 PDLA 무게 분율 2.0%일때, 다양한 온도 조건에서의 압력 - 이산화탄소 무게분율 상거동 그래프. 온도조건 : ●, 363.15K; ○, 353.15K; ▼, 343.15K; △, 333.15K; ■, 323.15K; □, 313.15K.

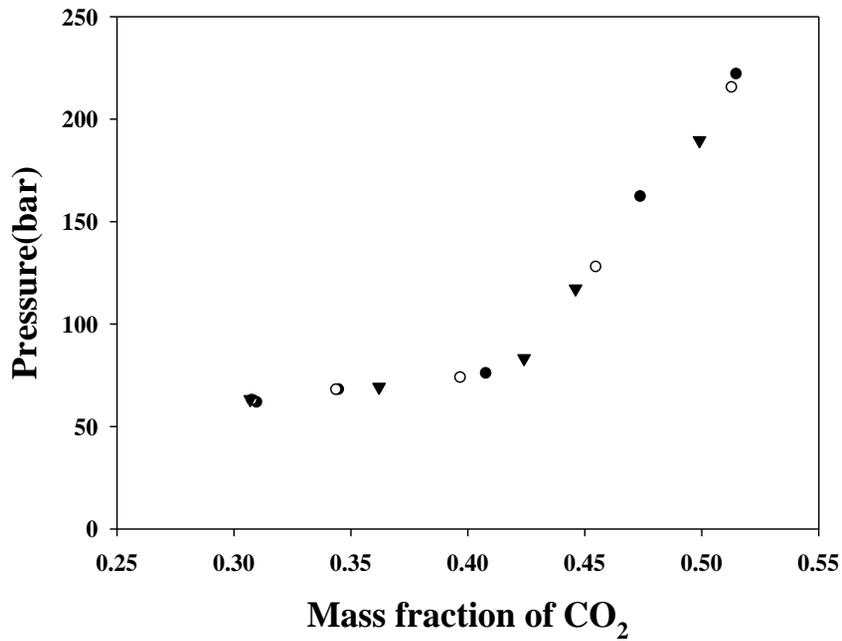


그림 2.17 다양한 PDLA 무게 분율 조건에서 일정온도 ($T = 343.15\text{K}$)에 따른 압력 - 이산화탄소 무게분율 상거동 그래프. PDLA 무게분율 범위 : ▼, 3.0%; ○, 2.0%; ●, 1.0%.

3. 고분자고분자 - 이산화탄소 시스템의 상태방정식 계산 및 개선

3.1. 선행 연구 검토

3.1.1. 고분자고분자 시스템의 상평형 계산

고분자고분자 시스템의 상평형을 계산하기 위해서는 몇가지 방법이 고려된다. 대개 굳이 고분자고분자 시스템이 아니라고 하더라도, 일반적으로 가장 널리 사용되는 상태방정식은 Peng-Robinson EOS와 같이 반데르발스 모델을 기반으로 한 Cubic 형태의 상태방정식이 활용된다. 하지만 이런 Cubic EOS로 고분자고분자 시스템의 상평형을 계산하기 쉽지 않다. 그 이유로는 고분자고분자의 비이상성을 재현하기 어렵다는 근본적인 문제와 cubic eos를 계산하기 위해서는 여러 가지 파라미터를 계산(혹은 estimation)을 해야 한다. 하지만, polymer의 경우 분자량에 따라 물성치가 다르고 eos를 계산하기 위한 critical constant를 고분자고분자는 구할 수가 없기 때문에 계산하기 어렵다. 이 파라미터들을 경험식을 통하여 계산하는 경우도 있지만, 그런 경우 단독으로 Cubic EOS만 사용해서는 정확도가 많이 떨어진다.

그리고 액체를 gas-like로 생각해서 highly dense non ideal gas로 접근했던 반데르발스 모델과는 다르게, 액체를 solid-like로 생각해 기체처럼 무작위로 움직이는 것이 아니라 어떤 일정 작은 공간(cage)에 머물면서 작게 진동하는 quasi-crystalline state로 보고 접근하는 방법이 있다. 이렇게 분자들이 공간에 머문다는 가정을 적용하여 배열한 것이 lattice라고 정의한다. 이 접근법의 장점은 이 액체 혼합물의 과잉물성을 계산할 때 엔트로피는 무시된다는 장점이 있다. 이 때문에

격자안의 많은 분자들의 potential energy는 가장 인접한 분자들(nearest)간의 potential energy의 합으로 나타낼 수 있다. 이 이론은 액상 solvent내의 고분자 고분자의 상평형을 계산하는데 특히 유리함을 가지고 있으며, Flory-Huggins Theory를 기본으로 하고 있다[28]. Lattice 이론은 물질의 부피변화를 설명하기 위해 lattice내에 분자가 자리를 차지하지 않고 있는 empty hole site의 개념을 도입하였다. 이 Lattice의 에너지는 가장 인접한 분자와의 interaction만 고려된다. 이 중에서도 vacancy와 mer(cage)에 차지하고 있는 고분자 고분자나 vacancy-vacancy간의 interaction 에너지는 0이라 가정한다. 즉 mer-mer 간에만 에너지가 존재하며 그 식은 (7)이다.

$$E = -\frac{z}{2} N_r \varepsilon \left(\frac{rN}{N_0 + rN} \right)^2 = -N_r \rho^2 \frac{z\varepsilon}{2} \quad (7)$$

이 에너지 식을 configurational partition function에 넣고 정리한 후에 v 에 대해 편미분 하면 The Sanchez-Lacombe lattice-fluid EOS가 얻어진다[29].

$$\frac{P\tilde{v}}{T} = \frac{1}{r} \left[1 + \tilde{v} \ln \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] - \frac{1}{\tilde{v}T} \quad (8)$$

하지만 기존 Sanchez-Lacombe의 식이 nonrandom contribution을 무시한다는 가정 때문에 맞지 않는 경우가 발생하게 되고 이를 해결하기 위해 nonrandom hole의 개념과 quasi-chemical 어프로치를 통해 NLF라는 모델을 정립하게 되었다[30]. 또한 S-L EOS보다 parameter의 숫자가 3개에서 2개(v^* 를 constant 9.75로 설정)로 감소했다는 특징이 있다. 하지만 NLF에도 단점이 존재했는데, 파라미터 숫자를 3개에서 2개로 낮추게 되면서 남은 두 개의 파라미터 (에너지

e와 size parameter r)가 큰 온도 의존성을 가지게 되었다. 그래서 실제로 NLF를 적용하기 위해서는 이 두 파라미터가 온도의존성을 고려한 식으로 변화시켜서 사용하곤 하는데, 이렇게 되니 오히려 파라미터가 도합 6개로 늘어나는 현상이 발생하였다. 이 문제를 해결하기 위해 v^* 를 고정하지 않고 파라미터를 quasi-chemical approach를 통해 세 파라미터를 다시 계산한 QLF가 개발되었다[31]. 이렇게 다시 계산한 파라미터들을 configurational partition function Q에 대입하여 v 로 편미분을 수행하면, QLF EOS가 얻어진다.

$$\frac{\bar{P}}{\bar{T}} = -\ln(1 - \bar{\rho}) + \frac{z}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \bar{\rho} \right] - \frac{\theta^2}{\bar{T}} \quad (9)$$

이 기본 식을

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial A^r(T, V, N)}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} - \ln Z \quad (10)$$

$$A^r(T, V, N) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{NkT}{V} \right) dV \quad (11)$$

에 대입하여 정리하면 fugacity coefficient가 계산되며 최종 mixture에 대한 fugacity 식은,

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & (Z - 1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) \\ & + r_i \frac{\bar{P}}{\bar{T}} - \frac{z q_i}{2} \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \bar{\rho} \right) - \ln Z \\ & + \frac{q_i \theta}{\bar{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^c \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2 \varepsilon_{kl} - 2 \varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

이 된다.

사실 이렇게 고분자 고분자 같은 large polyatomic molecule들이

가지고 있는 상태방정식으로 모사하기 어려운 점은 그 물질들의 asymmetric한 구조와 큰 Degree of freedom, 그리고 inter intra molecular간의 strong coupling 현상 때문이다. 이 문제들을 해결하기 위해 앞서 설명한 Lattice 이론 외에도 여러 모델들이 개발되었는데, 그 중에서도 Hard Sphere Chain 모델은 reference system으로 사용됨에도 불구하고 excluded-volume effect와 chain connectivity를 고려해 주기 때문에 많이 연구가 진행되었다. 여기에 추가적으로 attractive force term (perturbation)가 더해진 형태가 SAFT(Statistical Associated - Fluid Theory) 같은 Hard sphere model을 기본으로 한 여러 가지 eos들이 가지고 있는 모델의 뼈대가 완성이 된다[32].

$$z = \frac{P}{\rho RT} = z_{\text{ref}} + z_{\text{pert}} = \left(\frac{P}{\rho RT} \right)_{\text{ref}} + \left(\frac{P}{\rho RT} \right)_{\text{pert}} \quad (13)$$

이 모델의 장점은 혼합물의 경우 Z_{pert} 에만 mixing rule 필요하다는 점이다. SAFT는 Wertheim의 The first-order perturbation theory를 기반으로 하며, 이 모델의 핵심은 Residual Helmholtz energy를 아래와 같이 여러 가지 effect에 대한 합으로 표현한다.

1. The short range repulsion(a_{hs}),
2. The chemically bonding aggregation(a_{chain}),
3. The long-range dispersion force(a_{disp}),
4. The association between differ molecule(a_{assoc})

$$a^R = a_{\text{hs}} + a_{\text{chain}} + a_{\text{disp}} + a_{\text{assoc}} \quad (14)$$

앞의 두항은 HSC ref. system이고 뒤의 두항은 perturbation을 나타내는 항이다.

3.2. The Hybrid Equation of State

이 상태방정식은 고분자 시스템의 모델링을 위해서 주로 사용되던 기존의 SAFT나 Lattice를 기반으로 한 상태방정식과는 다르게 기존 Cubic 형태의 EOS와 SAFT가 결합된 형태로 구성되어 있다[33]. Hybrid 상태방정식의 장점은 다른 상태방정식에 비해 비교적 간편하며, 모델링을 위해 고분자의 분자량 외에는 liquid density와 같은 추가적인 물성값이 필요하지 않다는 점이다. 본 연구에서도 사용된 순수 생분해성 고분자 고분자의 물성 실험 데이터가 없기 때문에, 이 시스템들을 계산하기 위해서는 hybrid 상태방정식이 적절하다고 판단했다.

Hybrid 상태방정식의 압축인자는 다음과 같이 표현된다.

$$Z = Z_{PR} + Z_{assoc} + Z_{chain} \quad (15)$$

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 15에서 첫번째와 세번째 압축인자는 주로 고분자를 대상으로 고려되며, 첫번째와 두번째 압축인자는 용매로 사용되는 디클로로메탄과 이산화탄소를 위해 사용된다.

PR-EOS의 압축인자는 아래와 같은 3차식을 통해 계산된다.

$$Z_{PR} - (1-B)Z_{PR}^2 + (A-3B^2-2B)Z_{PR} - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (16)$$

여기에서,

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (17)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (18)$$

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

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (20)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (21)$$

PR-EOS의 압축인자를 계산하기 위해서는 각 물질들의 임계 온도 (T_c) 와 임계 압력 (P_c), 그리고 이심인자 (ω)가 필요하다. 하지만 고분자의 경우에는 일반적인 경우 임계 물성과 이심인자를 구할 수 없는 경우가 많기 때문에, 반데르발스 에너지 파라미터인 (a_i)과 배제체적 파라미터인 (b_i)는 아래와 같은 식을 토대로 얻어진다.

$$a_i = a_i^0 \exp(CT) \quad (22)$$

여기에서 a_i^0 과 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.

$$Z_{assoc} = \rho \sum_s \left(\frac{1}{X^s} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^s}{\partial \rho} \quad (23)$$

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 S사이트들의 전체 합으로 회합효과가 고려된 압축인자가 정의된다. 이 상태방정식에서 회합 효과를 고려할 때의 특이점은 고분자와 용매간의 회합효과가 상당히 적어서 무시할 정도로 작다고 가정한다는 점이다. 즉, 용매가 자체적인 회합(self-association)이 일어난다는 가정하에 회합효과가 고려된다. 예를 들어 이산화 탄소의 경우에는 C 하나, O 두개의 형태이므로 회합을 고려하는 식의 형태가

$$Z_{assoc.CO_2} = \rho \left(2 \left(\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^A}{\partial \rho} + \left(\frac{1}{X^C} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^C}{\partial \rho} \right) \quad (24)$$

가 된다.

고분자의 사슬 효과가 고려된 압축인자는 아래와 같은 식으로 주어진다.

$$Z_{chain} = \sum_i \frac{x_i(1-m_i)}{g_{ii}^{hs}(d_{ii})} \left[\frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii}\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_{ii}\zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{d_{ii}^2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3}{2} \frac{d_{ii}^2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^4} \right] \quad (25)$$

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.

$$g_{ii}^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (26)$$

$$\text{여기에서, } \zeta_k = \frac{\pi N_A}{6} \rho \sum_i X_i m_i d_{ii}^k \quad (27)$$

앞서 설명한 고분자의 파라미터 (a_i^0 , C , b_i , m_i) 들은 실험데이터의 심플렉스 알고리즘을 이용한 최적화를 통해 구해진다.

실험 결과와 계산결과의 차이를 판별하기 위한 목적함수 (Objective function, OBF)과 AADP (absolute average deviation of pressure) 는 아래와 같은 식을 통하여 계산된다.

$$OBF = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (28)$$

$$AADP(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N |(P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}) / P_i^{\text{exp}}|}{N} \times 100 \quad (29)$$

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

이 상태방정식에 사용되는 물질들의 파라미터와 계산과 실험과의 비교 결과는 와 표3.1-3.4 와 그림 3.1-9에 나타나 있다

표 3.1 Hybrid 상태방정식 계산에 이용되는 파라미터

Material	Parameters of macromolecule		
Poly(L-lactic acid)	$a_i^0/(J \cdot m^3)$	16.7237	
	$b_0/(cm^3/mol)$	128.170	
	C	-0.00005	
	m	5481.26	
Poly(D-lactic acid)	$a_i^0/(J \cdot m^3)$	11.5497	
	$b_0/(cm^3/mol)$	118.902	
	C	0.00162	
	m	3660.04	
Polycaprolactone (PCL)	$a_i^0/(J \cdot m^3)$	10.978	
	$b_0/(cm^3/mol)$	138.029	
	C	0.00144	
	m	1559.06	
Material	Critical constants		
	T_C (K)	P_C (bar)	ω
Dichloromethane	510.0 ^a	61.0 ^a	0.199 ^b
Carbon dioxide	304.12 ^a	73.74 ^a	0.225 ^a

^a Reference [20]. ^b Reference [34].

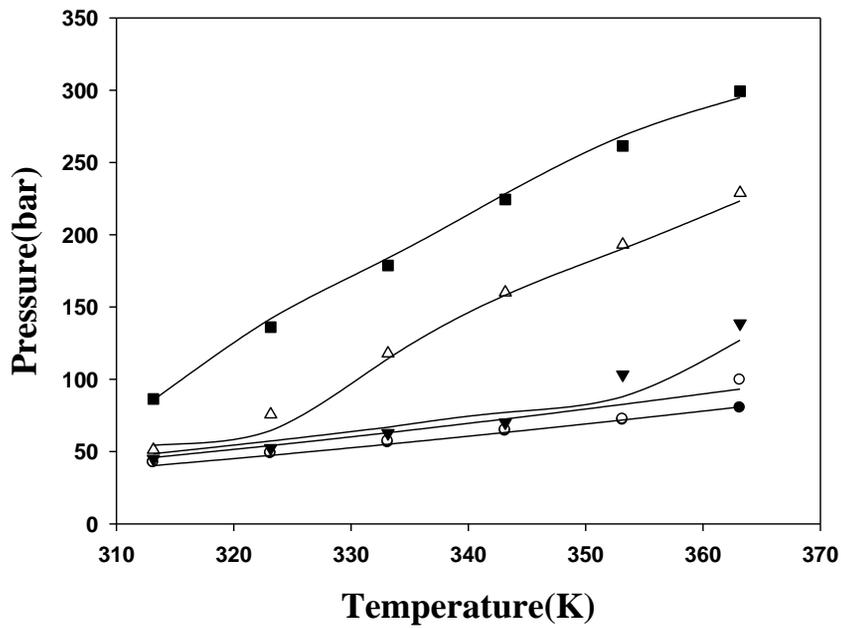


그림 3.1 PLLA 무게 분율 1.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.523; △, 0.471; ▼, 0.429; ○, 0.371 ; ●, 0.319.

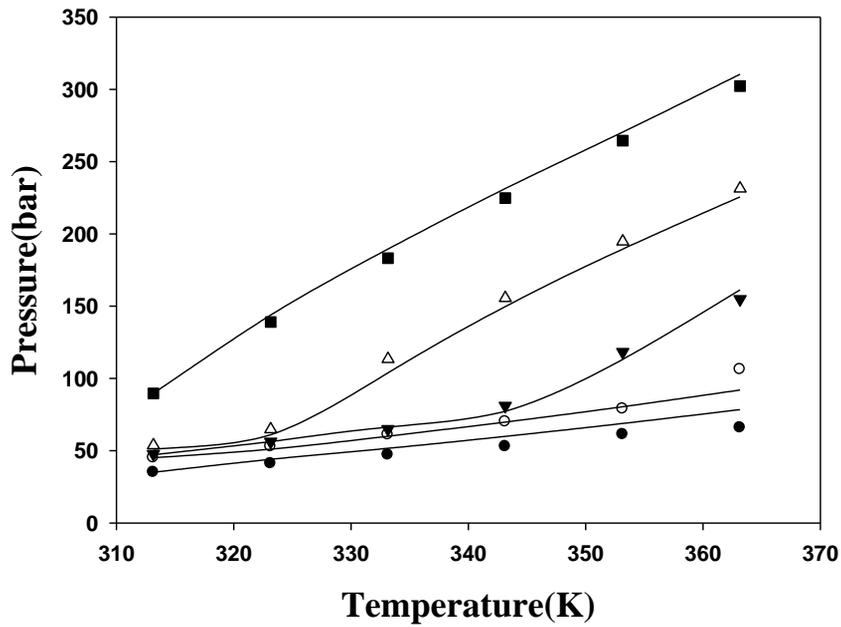


그림 3.2 PLLA 무게 분율 2.5%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) :

■, 0.514; △, 0.463; ▼, 0.414; ○, 0.368; ●, 0.309

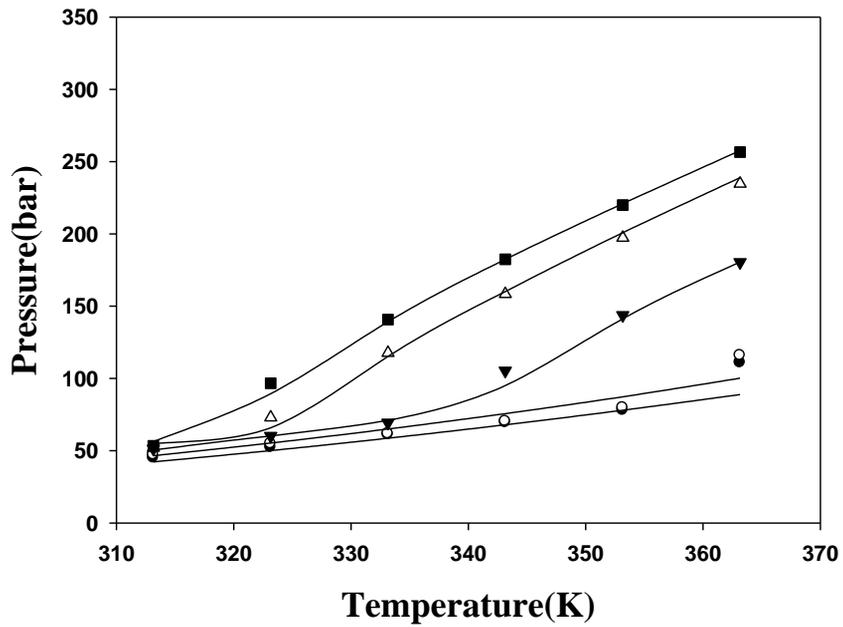


그림 3.3 PLLA 무게 분율 3.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) :
 ■, 0.483; △, 0.465; ▼, 0.428; ○, 0.372; ●, 0.330

표 3.2 PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원상호작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%)

PLLA wt%	k₁₂	k₁₃	k₂₃	AADP (%)
1.0%	-0.01564	0.28982	-0.10077	5.78
2.5%	-0.04015	0.07223	-0.10924	5.07
3.0%	0.01216	0.02530	0.00132	4.89

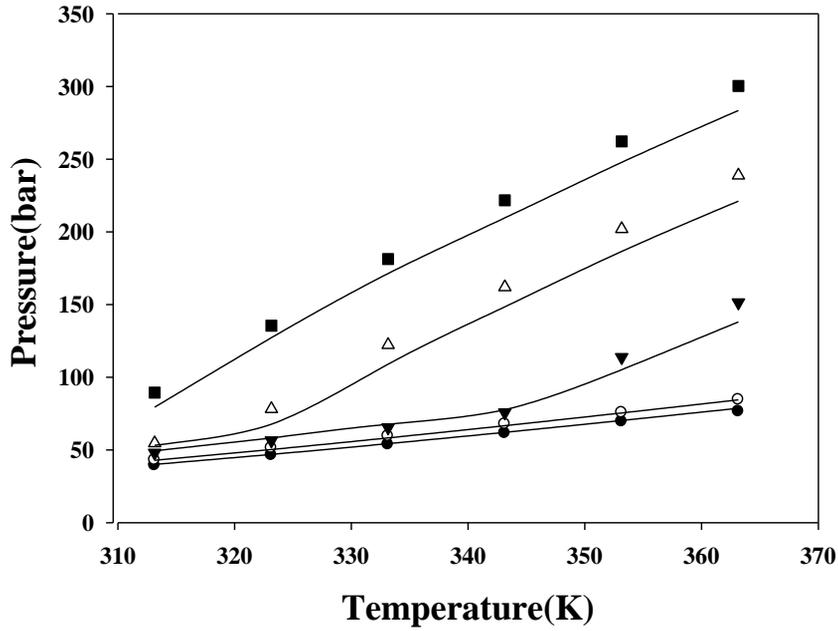


그림 3.4 PDLA 무게 분율 1.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) :

■, 0.515; △, 0.474; ▼, 0.408; ○, 0.345; ●, 0.310

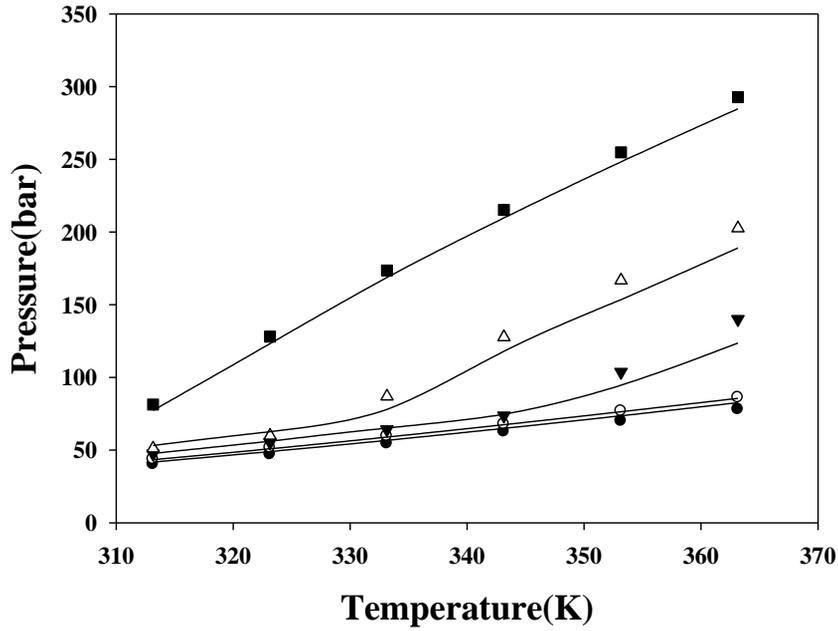


그림 3.5 PDLA 무게 분율 2.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) :

■, 0.513; △, 0.455; ▼, 0.397; ○, 0.344; ●, 0.308

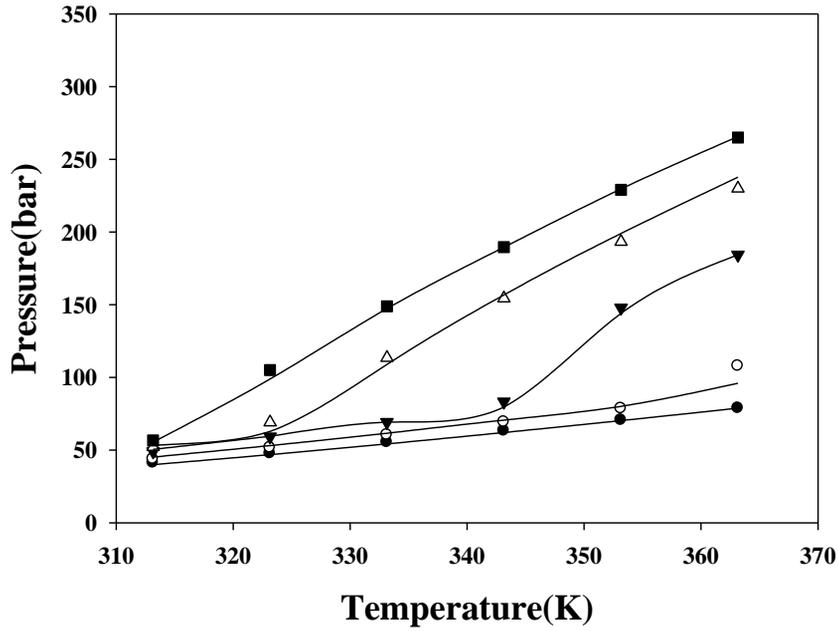


그림 3.6 PDLA 무게 분율 3.0%일때, PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자 중의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : ■, 0.499; △, 0.446; ▼, 0.424; ○, 0.362; ●, 0.307.

표 3.3 PDLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원상호작용 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%)

PDLA wt%	k₁₂	k₁₃	k₂₃	AADP (%)
1.0%	0.0059	0.6206	0.1416	4.5
2.0%	0.0062	0.6168	0.2546	3.9
3.0%	0.0068	0.6197	0.3863	3.4

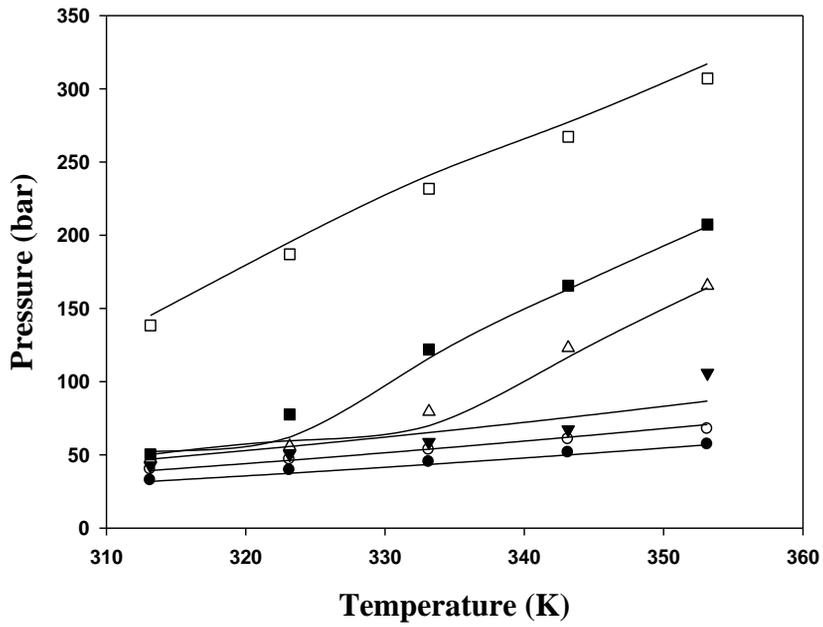


그림 3.7 PCL 무게 분율 1.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.497; ■, 0.453; △, 0.410; ▼, 0.367; ○, 0.300; ●, 0.227

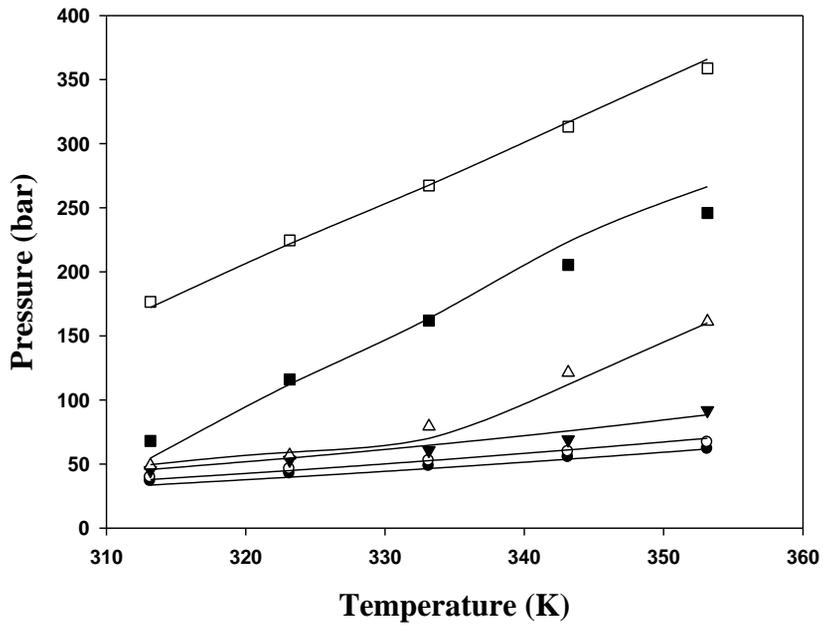


그림 3.8 PCL 무게 분율 2.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.505; ■, 0.443; △, 0.396; ▼, 0.346; ○, 0.287; ●, 0.245.

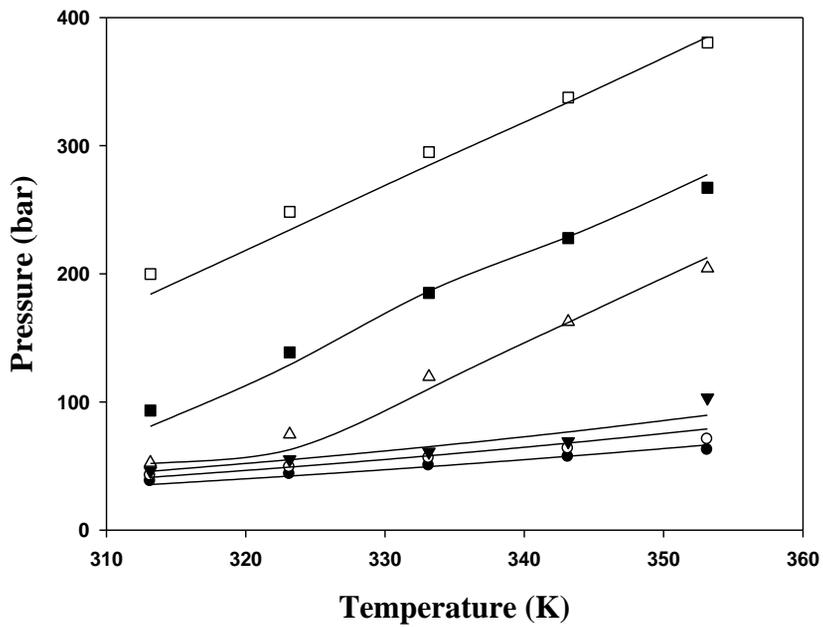


그림 3.9 PCL 무게 분율 3.0%일때, PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.506; ■, 0.450; △, 0.417; ▼, 0.352; ○, 0.305; ●, 0.254.

표 3.4 PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원상호작용
 파라미터 (binary interaction parameter) 및 AADP(%)

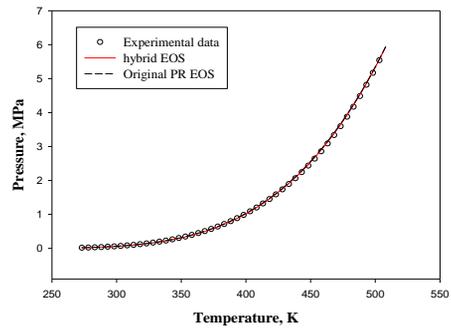
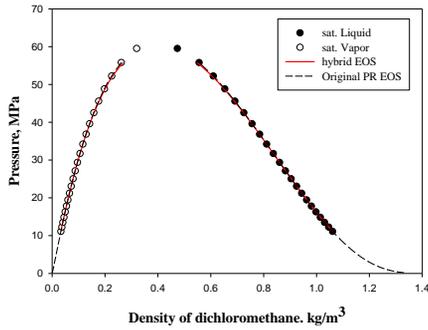
PCL wt%	k₁₂	k₁₃	k₂₃	AADP (%)
1.0%	-0.0044	0.2354	-0.0100	6.3
2.0%	0.0028	0.0775	-0.0100	4.4
3.0%	0.0121	0.0102	-0.0100	5.6

3.2.1. The Hybrid EOS modification

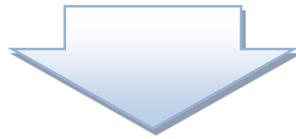
앞서 설명한 hybrid 상태방정식은 다른 상태방정식에 비해 계산이 간편하고 계산을 위해 고분자의 분자량 외에는 추가적인 물성이 필요하지 않다는 장점이 있지만, 그림 3.5 등에서 관측되듯이 몇몇 부분에서 계산 결과와 실험결과의 차이가 생기는 현상이 발생했다. 이 차이는 최대 약 20bar 정도로 일어났으며, 그 이유는 액체-기체 상변화가 일어나는 기포점(BP)에서 액체-액체 상변화가 일어나는 구름점(CP)으로 전환될 때, 각각의 상분리 형태 특성상 압력의 큰 차이가 일어나게 된다. 하지만 이런 경향성의 변화를 hybrid 상태방정식이 바로 적용하기에는 어려움이 있기 때문에 계산결과와 실험결과간의 차이가 발생한 것으로 보고 있다. 또 앞서 설명했듯이 hybrid 상태방정식에서 회합효과를 고려하는 것은 고분자-용매간의 작용이 아니라, 용매 자체적인 회합이 있다는 가정이 있었다. 하지만 SAFT 를 기반으로 한 여러 이론 및 실험 논문들을 찾아보면, 이번 연구에서 활용된 이산화탄소나 디클로로메탄 등 고분자 시스템에서 일반적으로 사용되는 용매들은 대체적으로 회합이 일어나지 않는 물질들로 취급이 되며 구조를 봐도 회합을 일으킬만한 특성을 보이지 않았다[35-36]. 또한 회합 효과를 고려한 부분이 모델링 계산 결과에 큰 영향을 주지 않았기 때문에, 본 연구 시스템의 모델링을 계산하는 과정에서는 회합효과를 고려하지 않았다.

그리고 hybrid 상태방정식에 사용되는 용매의 순수 파라미터를 계산할 때, 기존의 방법은 용매의 밀도 데이터와 증기압 데이터를 이용하여 순수 파라미터를 추산하는 형태로 최적화했다. 하지만 이 방법을 이용하게 되면, 용매가 달라지는 경우에는 추가적으로 같은 방법으로 계산을 수행해야 하고 만약 용매가 널리 사용되는 물질이 아니라면 밀도 데이터나 증기압 데이터가 충분하지 않기 때문에 용매 파라미터 선정에 어려움이 발생한다. 즉, 계산 및 실험 소요가 늘어나는 문제가 발생할 수도 있을 것으로 예상 했다. 하지만 그림 3.10에 나타나 있듯이 Peng-Robinson 상태방정식은 해당 파라미터에 대한 정의가 잘 이루어졌기 때문에 기존처럼 굳이 실험데이터들을 통해서 추산하기 보다는, Peng-Robinson 상태방정식에 잘 정의된 파라미터 식들을 이용하여 해당 값들을 계산하는 것이 모델링 결과의 정확도 측면에서는 떨어질지는 몰라도 계산의 편의성 및 적용에 있어서 훨씬 간편하다고 판단했다.

또한 최초 실험의 목적은 PLLA 와 PDLA 처럼 이성질체 관계의 물질이 포함된 시스템의 상거동 측정 실험결과는 그 물질들이 가지고 있는 구조적 차이로 인하여 상이할 것으로 예상했다. 그래서 그로부터 그 차이가 고려된 열역학적 모델링을 수행하려고 계획을 했으나, 표 3.5 에서 나타나듯이 실제로는 PLLA 와 PDLA 간의 상분리 압력은 큰 차이를 보이지는 않았다.



Regression of the solvent parameters



$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$a = a^0 [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_C})]^2$$

$$a^0(T_C) = 0.45724 \frac{R^2T_C^2}{P_C} \quad b(T_C) = 0.07780 \frac{RT_C}{P_C}$$

Calculation of the solvent parameters

그림 3.10. Hybrid 상태방정식에 적용되는 용매의 파라미터 계산법 변화

표 3.5. PLLA, PDLA 시스템의 유사한 조건 하에서 실험결과 값 비교

PLLA wt%	1.0%	3.0%
CO ₂ wt frac.	0.470	0.414
363.15K	228.81	180.45
353.15K	193.15	143.76
343.15K	160.01	105.33
333.15K	117.80	69.42
323.15K	75.56	60.19
313.15K	51.15	51.42
PDLA wt%	1.0%	3.0%
CO ₂ wt frac.	0.474	0.424
363.15K	238.78	184.29
353.15K	201.98	147.81
343.15K	161.99	83.20
333.15K	122.22	69.24
323.15K	78.23	59.19
313.15K	54.66	49.00

그래서 연구의 방향을 약간 변형하여 구조적 특성에 초점을 맞춘 파라미터를 재선정하거나 추가하는 방법이 아니라 구조적 성격에 관계없이 단량체의 구성은 비슷하므로, hybrid 상태방정식에서 활용되는 고분자 파라미터 중에 단량체와 관련있는 a_0 , b_0 , C 파라미터는 이성질체에 관계없이 통일시켰다. 그리고 분자량과 관련있는 파라미터인 m 을 분자량에 따라 다르게 최적화하는 형태로 연구의 방향을 수정하였다.

3.2.2. Modified Hybrid EOS 의 계산 결과 및 고찰

앞서 설명한 각종 수정방법들을 기존 상태방정식에 전부 다 적용시켜 PLA 의 파라미터를 최적화 하고, 본 연구에서 실험했던 시스템들과 기존에 논문으로 발표된 다른 분자량에서의 PLLA 시스템 계산을 통하여, hybrid 상태방정식의 변화를 주는 것이 타당한지 아닌지 검증하였다[8]. 그 계산의 결과는 그림 3.11-16 및 표 3.6-7 에 나타나 있으며, 본 연구에서 실험한 데이터가 아닌 기존에 발표된 논문의 데이터들을 이용해 계산한 결과는 그림 3.17-79 및 표 3.8 에 정리했다.

PLA 뿐만 아니라 PCL 에서도 같은 방식으로 계산에 변화를 주어 결과를 비교하였다. 그 결과는 그림 3.20-22 및 표 3.9 에 나타나 있다.

일단 PLA 와 PCL 의 고분자 순수 파라미터만을 변경전과 후로 비교해서 살펴보면 기존에 비해 일관성 있는 값들을 가지게 되었다. 즉, 파라미터 m 의 경우 분자량과 관련이 깊은 파라미터이기 때문에 분자량에 비례하는 성질을 띄는 것이 타당하다. 하지만 기존의 경우에는 파라미터들이 뭔가 통일된 형태를 보여준다고 하기 어려웠었고, 모델링 계산의 변화를 준 이후에는 어느정도 정합성이 담보된 파라미터 값들을 나타냈다. 하지만 회합성 효과를 고려하지 않고, 순수 용매들의 파라미터를 계산하는 방식에 변화를 준 탓에 파라미터 m 의 값이 전에 비해서 많이 작아진 특성을 보인다. 즉, 이 상태방정식의 경우에는 실험데이터들을 통해 고분자의 파라미터를 최적화하는 방식으로 파라미터가 결정되기 때문에 결국 상태방정식의 계산 방식이 변화가

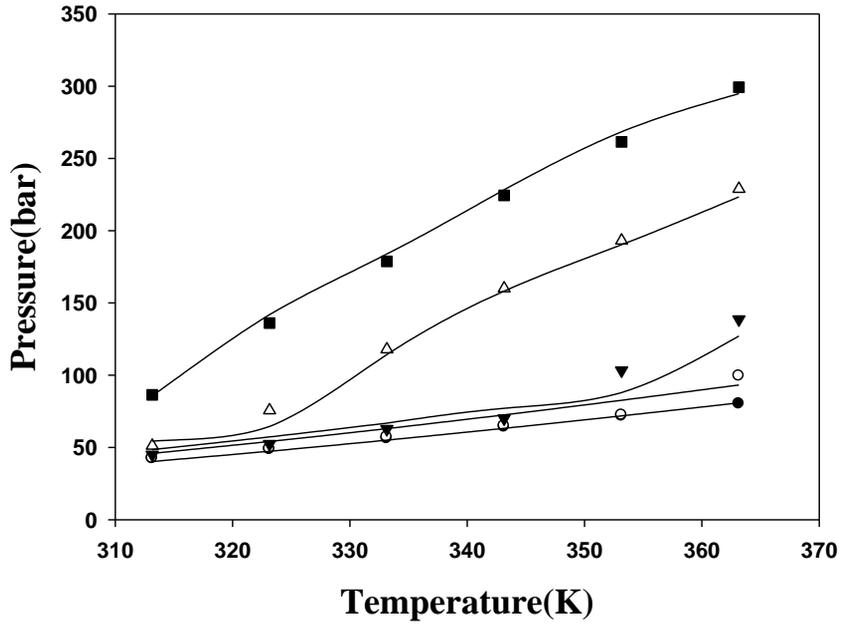
일어나면 이 영향이 고분자 파라미터에 직접적인 영향을 주는 것으로 보인다.

표 3.6 PLLA, PDLA, PCL 고분자 파라미터의 변화

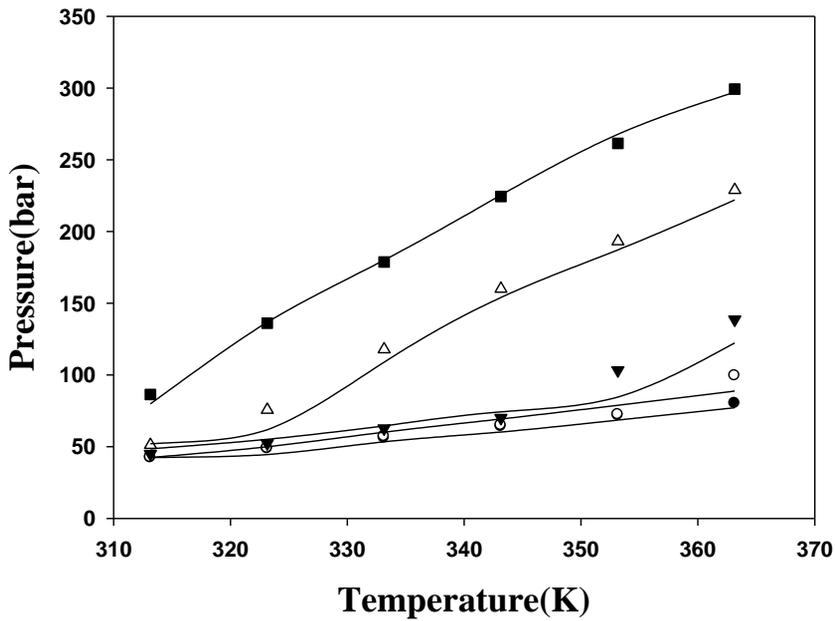
구 분	$a_0/(J \cdot m^3)$	$b_0/(cm^3/mol)$	C	m
PLLA	16.7237	128.170	-0.00005	5481.26
PDLA	11.5497	118.902	0.00162	3660.04
PCL	10.9781	138.029	0.00144	1559.06



구 분	$a_0/(J \cdot m^3)$	$b_0/(cm^3/mol)$	C	m
PLLA				1854.05
PDLA	13.6596	104.926	0.00132	2088.39
PLLA (mw = 189,000)				718.11
PCL	7.5773	52.176	0.00009	980.89

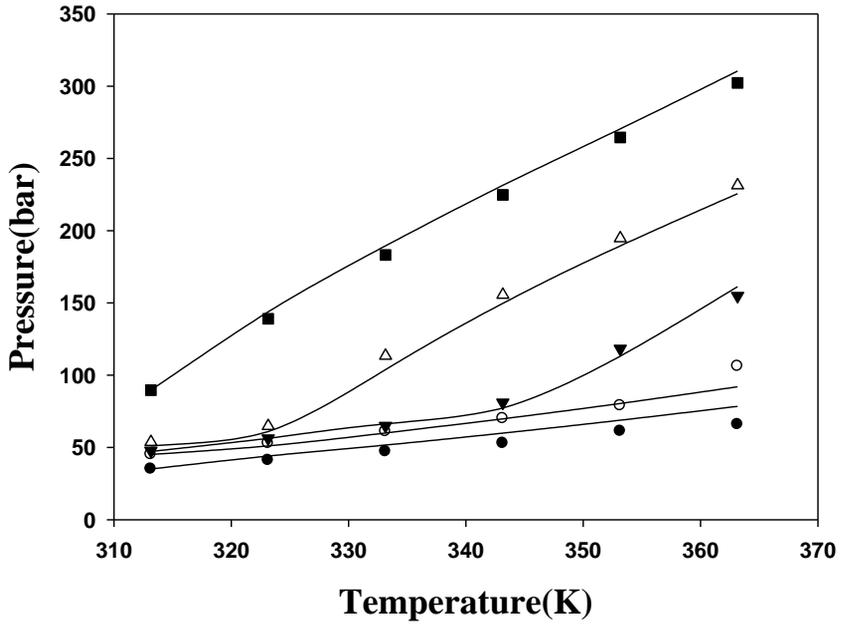


(a)

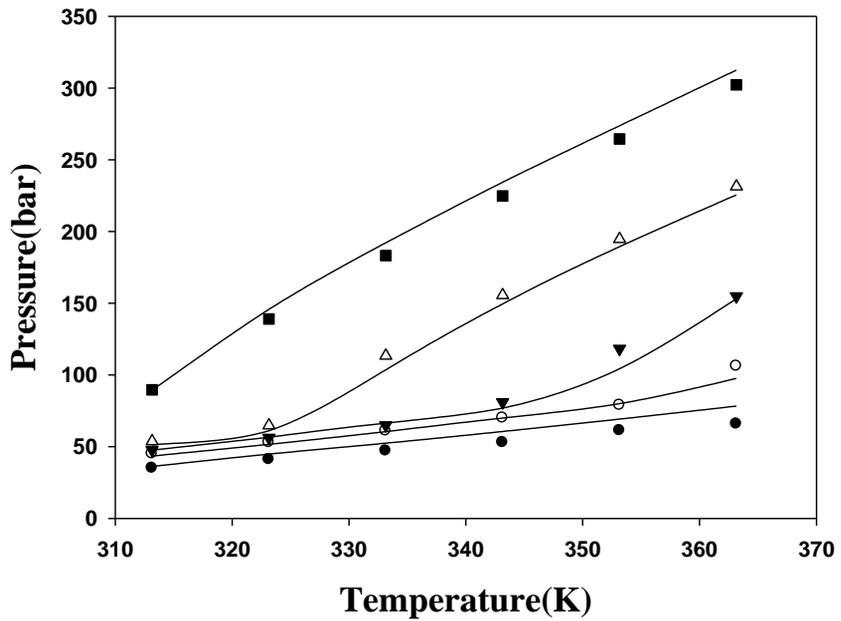


(b)

그림 3.11 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전
 (b) 변경후. PLLA wt% = 1.0%, 이산화탄소 무게 분율 : ■, 0.523; △, 0.471; ▼, 0.429; ○, 0.371; ●, 0.319.

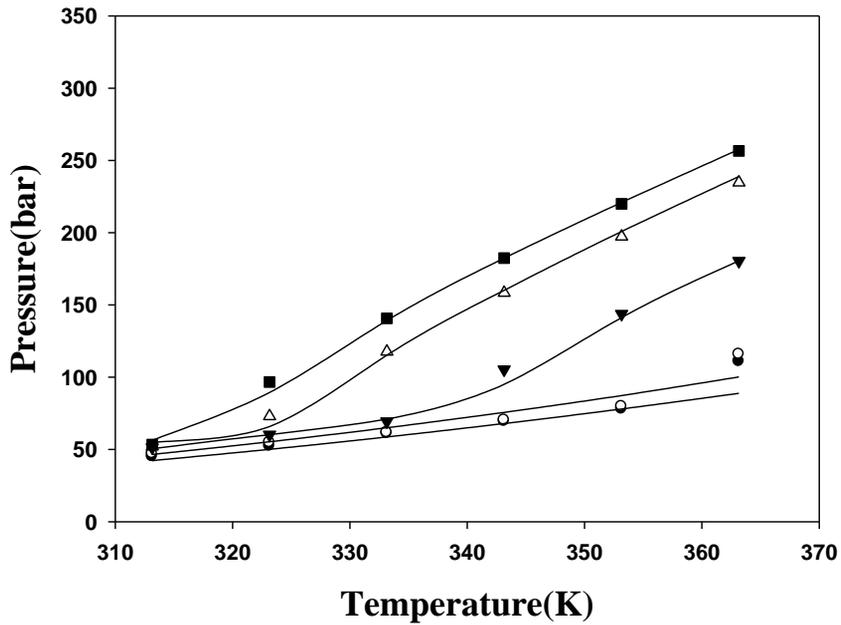


(a)

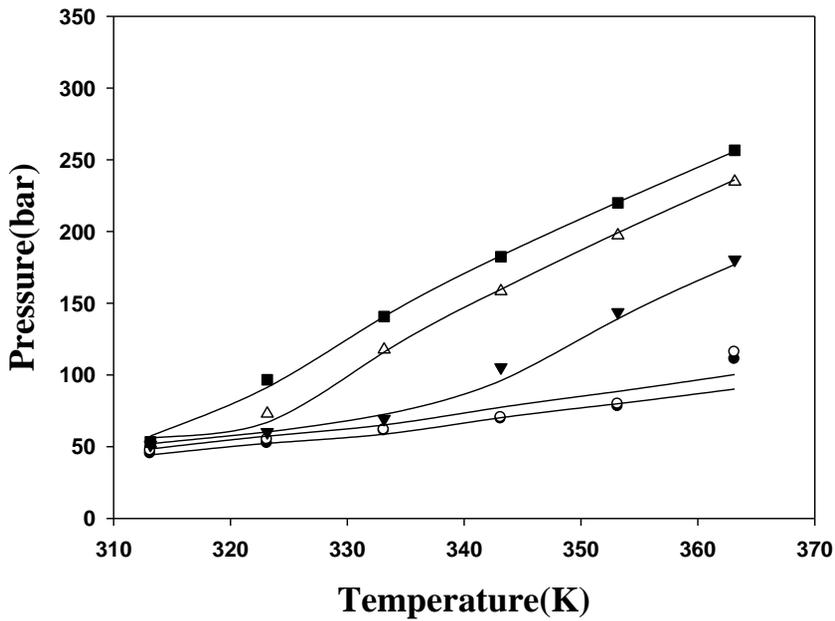


(b)

그림 3.12 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전
 (b) 변경후. PLLA wt% = 2.5%, 이산화탄소 무게 분율 : ■, 0.514; △, 0.463; ▼, 0.414; ○, 0.368; ●, 0.309



(a)



(b)

그림 3.13 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전
 (b) 변경후. PLLA wt% = 3.0%, 이산화탄소 무게 분율 : ■, 0.483; △, 0.465; ▼, 0.428; ○, 0.372; ●, 0.330

표 3.7 PLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원 상호작용 파라미터 (binary interaction parameter)와 AADP(%) 값의 변화

Mass fraction of PLLA	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	-0.01564	0.28982	-0.10077	5.78
2.5%	-0.04015	0.07223	-0.10924	5.07
3.0%	0.01216	0.02530	0.00132	4.89

Mass fraction of PDLA	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	-0.01355	0.64736	0.08259	3.99
2.0%	-0.02601	0.23490	-0.10186	4.87
3.0%	-0.02614	0.22765	0.02358	3.44



Mass fraction of PLLA	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	-0.01622	0.81459	-0.12229	5.82
2.5%	-0.0171	0.52872	0.03085	5.67
3.0%	0.03293	0.35511	0.15119	4.96

Mass fraction of PDLA	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	0.00372	0.81348	-0.10388	4.64
2.0%	0.00509	0.50948	0.06102	5.39
3.0%	-0.00368	0.48773	0.11772	3.43

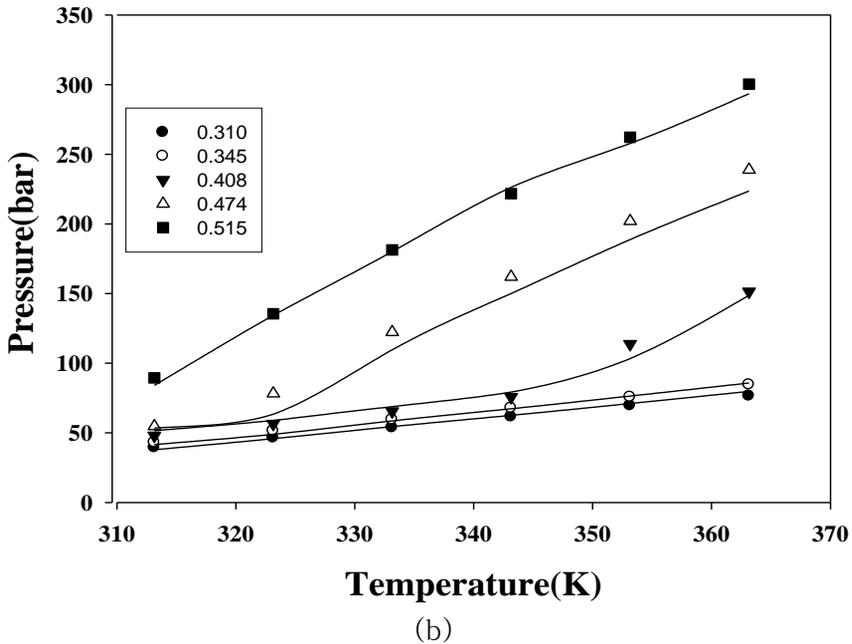
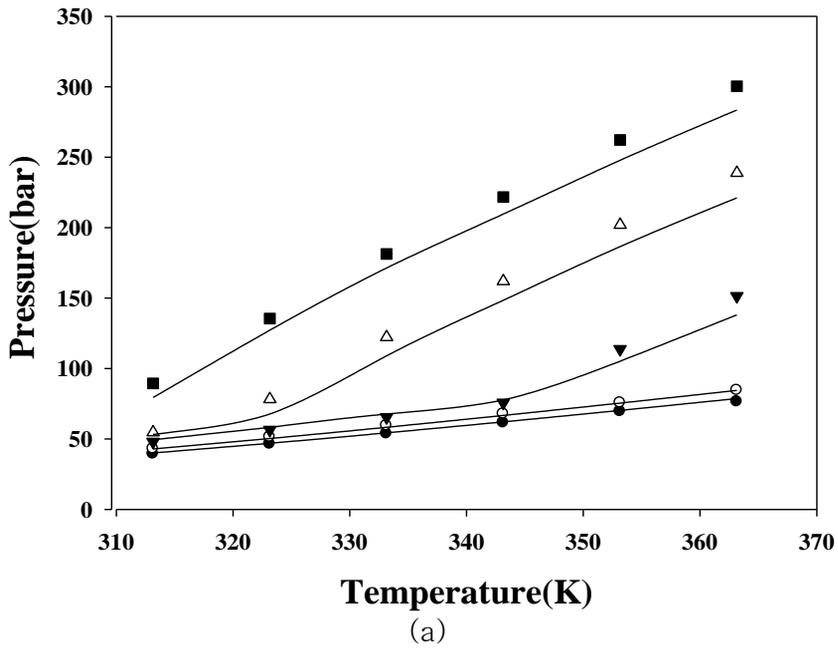


그림 3.14 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PDLA wt% = 1.0%, 이산화탄소 무게 분율 : ■, 0.515; △, 0.474; ▼, 0.408; ○, 0.345; ●, 0.310

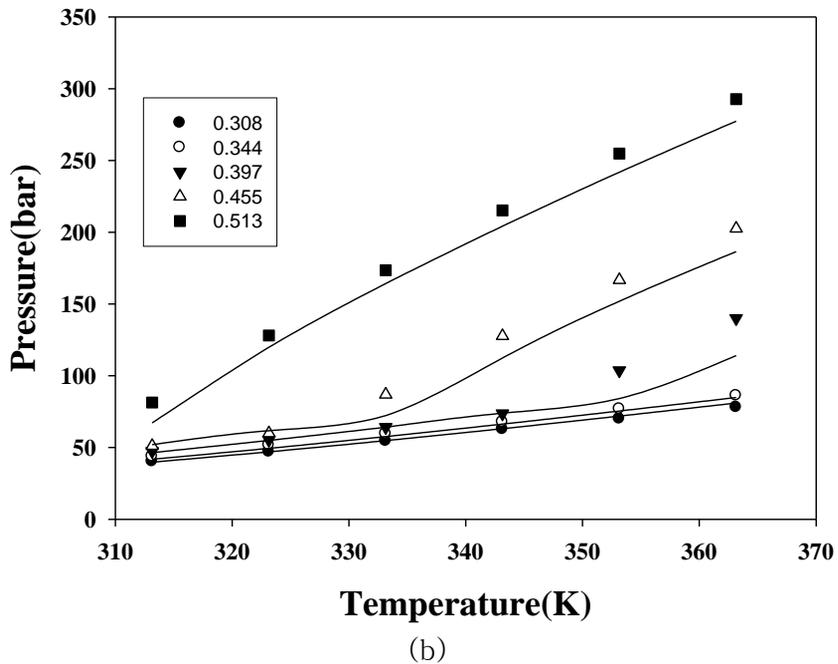
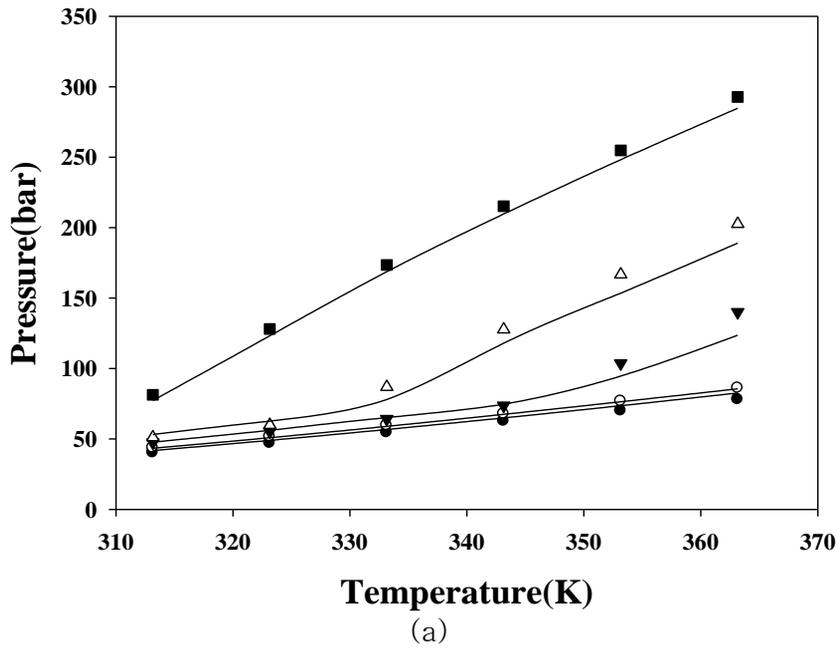


그림 3.15 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전
 (b) 변경후. PDLA wt% = 2.0%, 이산화탄소 무게 분율 : ■, 0.513; △, 0.455; ▼, 0.397; ○, 0.344; ●, 0.308

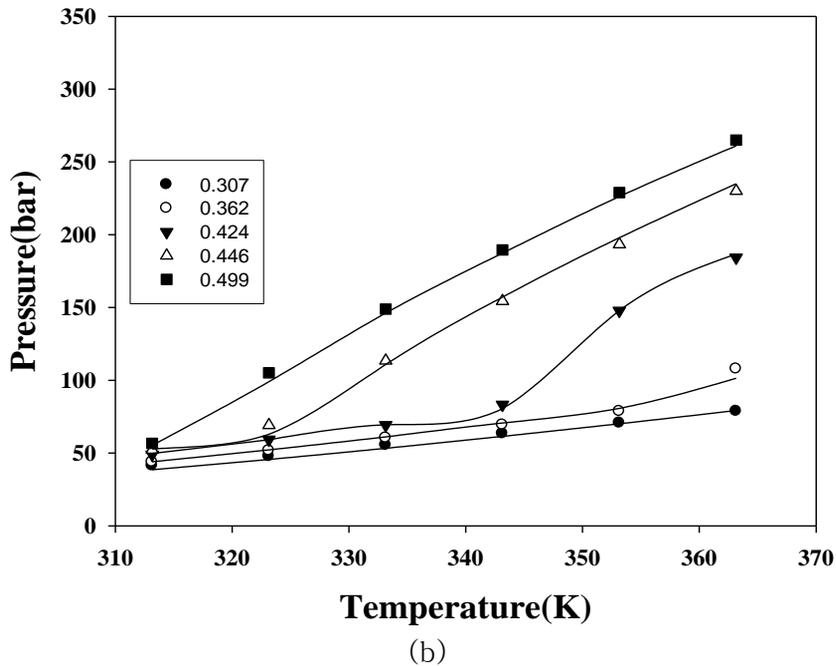
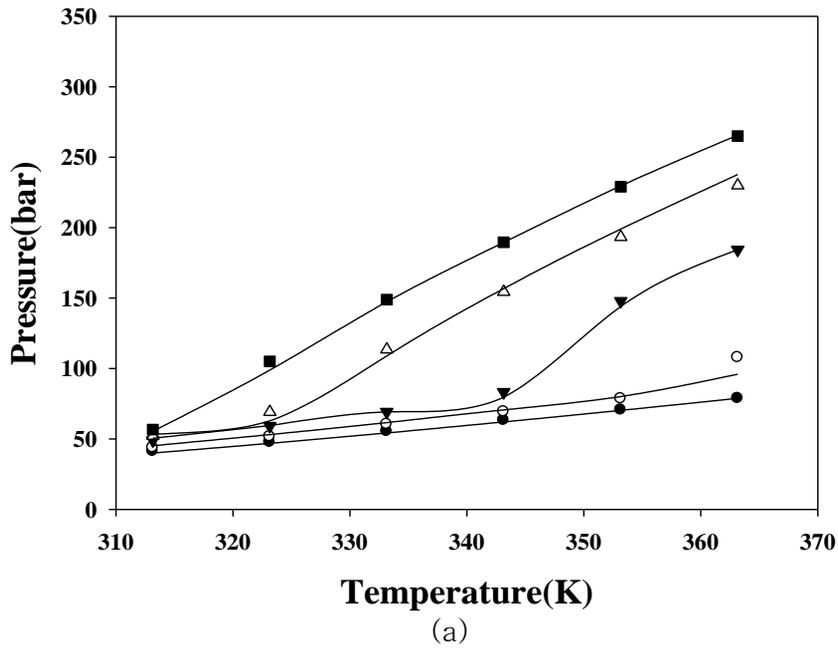


그림 3.16 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전
 (b) 변경후. PDLA wt% = 3.0%, 이산화탄소 무게 분율 : ■, 0.499; △, 0.446; ▼, 0.424; ○, 0.362; ●, 0.307.

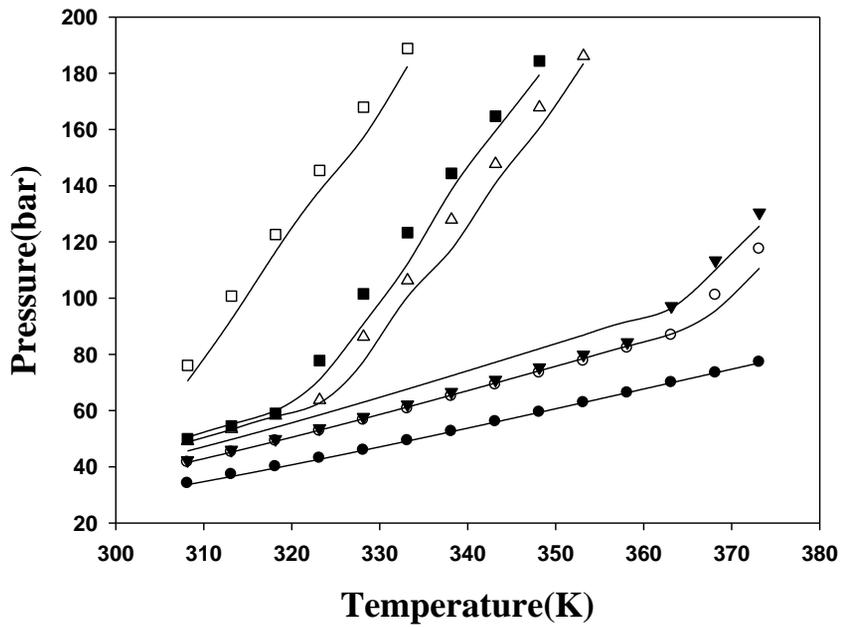


그림 3.17 본 연구 외 PLLA 분자량 (MW = 189,000)에서의 무게 분율 1.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.515; ■, 0.478; △, 0.449; ▼, 0.400; ○, 0.344; ●, 0.253.

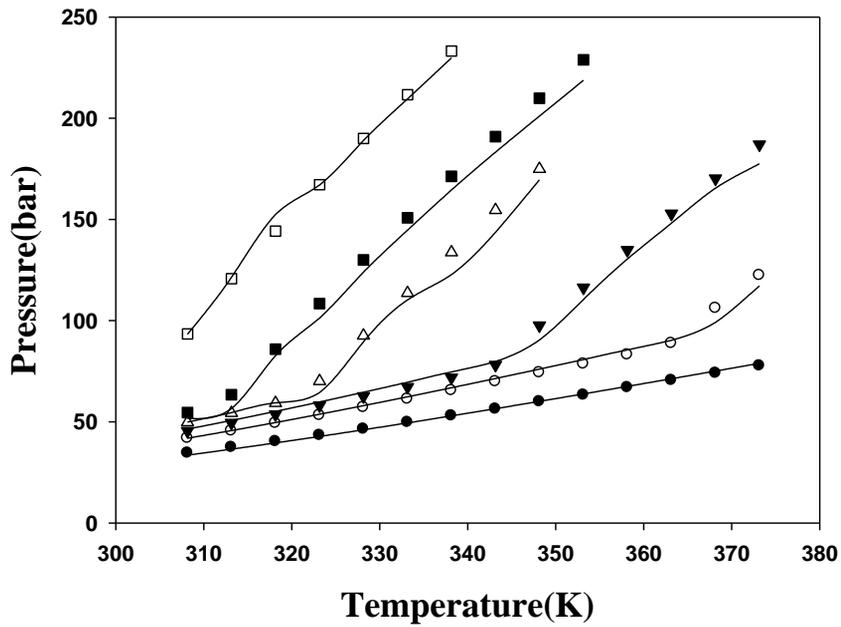


그림 3.18 본 연구 외 PLLA 분자량 (MW = 189,000)에서의 무게 분율 2.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.518; ■, 0.478; △, 0.446; ▼, 0.400; ○, 0.344; ●, 0.253.

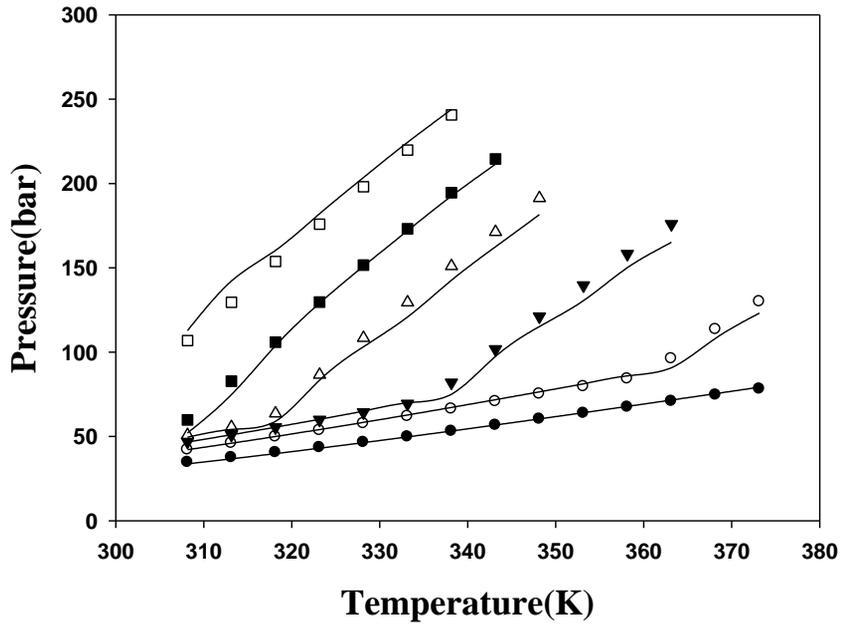
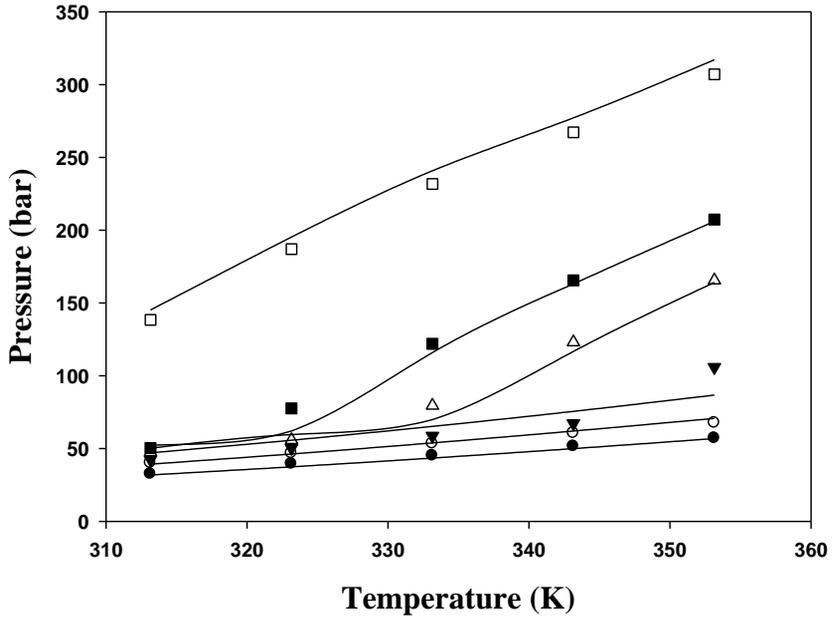


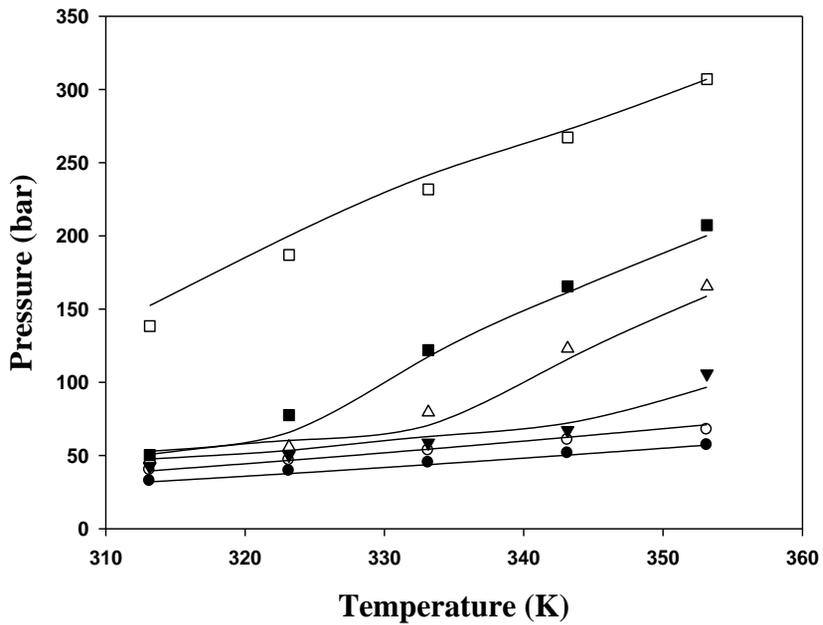
그림 3.19 본 연구 의 PLLA 분자량 (MW = 189,000)에서의 무게 분율 3.0%일때, PLLA + 디클로로메탄 + 이산화탄소의 hybrid 상태방정식 계산 결과. 이산화탄소 무게 분율 (고분자 고분자의 함량을 제외한 디클로로메탄과 이산화탄소간의 비율) : □, 0.518; ■, 0.478; △, 0.440; ▼, 0.400; ○, 0.343; ●, 0.253.

표 3.8 본 연구 외 보고된 PLLA 분자량($M_w = 189,000$)에서의 실험 데이터를 변화시킨 Hybrid 상태방정식을 이용하여 모델링 한 결과.

Mass fraction of PLLA	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	0.04985	0.92670	0.33041	6.8
2.0%	0.02796	0.92770	0.03286	4.7
3.0%	0.02764	0.92185	0.24056	4.2

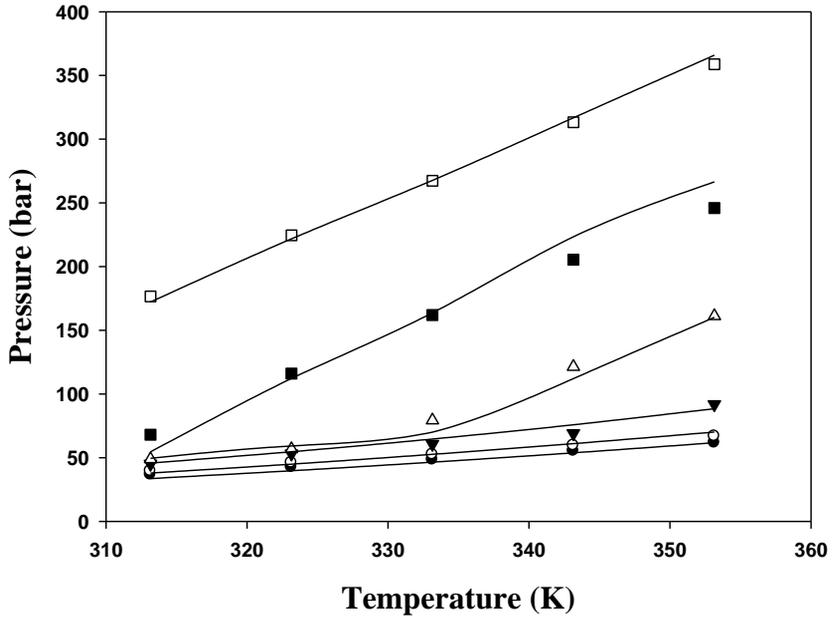


(a)

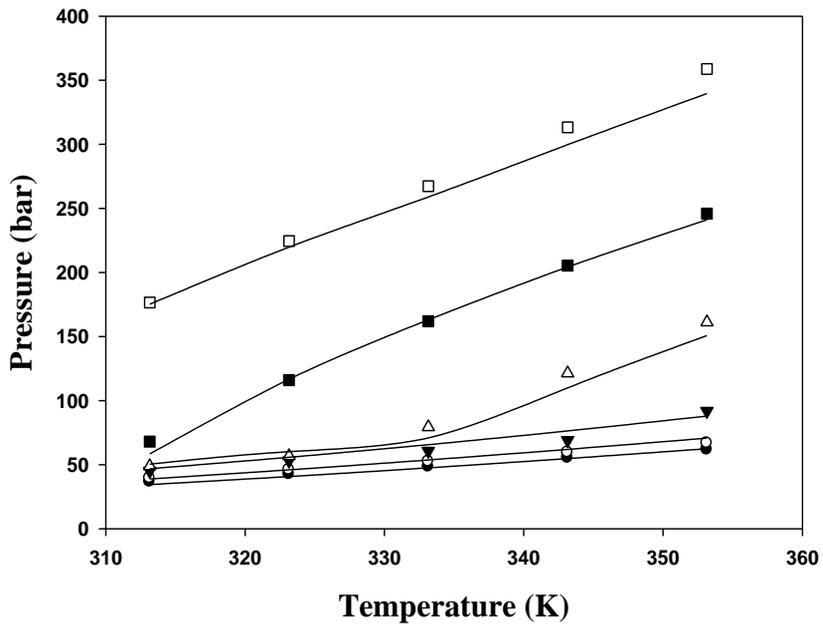


(b)

그림 3.20 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PCL wt% = 1.0%, 이산화탄소 무게 분율 : □, 0.497; ■, 0.453; △, 0.410; ▼, 0.367; ○, 0.300; ●, 0.227

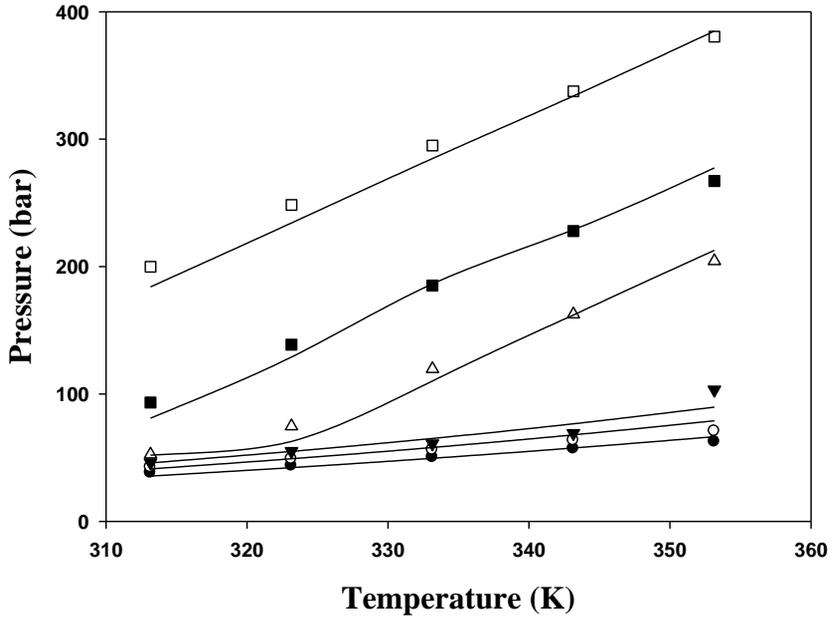


(a)

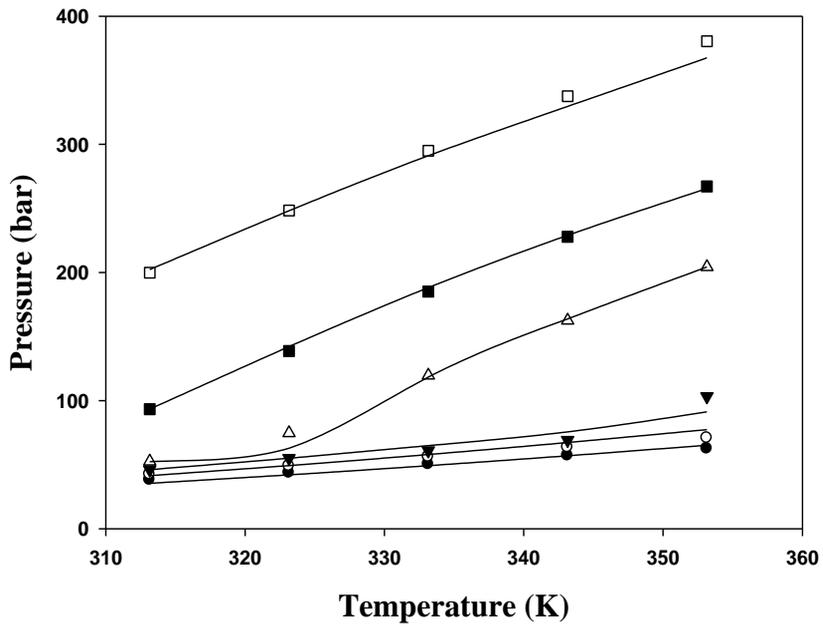


(b)

그림 3.21 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PCL wt% = 2.0%, 이산화탄소 무게 분율 : □, 0.505; ■, 0.443; △, 0.396; ▼, 0.346; ○, 0.287; ●, 0.245.



(a)



(b)

그림 3.22 Hybrid 상태방정식 계산방법 변경 후 결과 비교. (a) 변경전 (b) 변경후. PCL wt% = 3.0%, 이산화탄소 무게 분율 : □, 0.506; ■, 0.450; △, 0.417; ▼, 0.352; ○, 0.305; ●, 0.254.

표 3.9 PCL + 디클로로메탄 + 이산화탄소 시스템의 이원 상호작용 파라미터 (binary interaction parameter)와 AADP(%) 값의 변화

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



Mass fraction of PCL	k_{12}	k_{13}	k_{23}	AADP (%)
1.0%	0.00094	0.47655	-0.24927	6.15
2.0%	0.01823	0.05836	-0.10428	4.44
3.0%	0.01961	0.01742	-0.02432	3.37

실험결과를 통해서 알 수 있듯이, 계산의 형태를 기존에 비해 간략하고 단순하게 변화를 주었는데도 불구하고 모델링의 AADP(%) 결과에서는 크게 나빠지는 형태가 아니라 전과 비슷한 수준인 약 3~6%정도의 결과를 나타냈다. 또한 이와 같은 방법으로 다른 분자량을 가진 물질에 적용을 해봐도 나쁘지 않은 모델링 결과를 보여주고 있다. 그리고 전체적으로 PLLA, PDLA, PCL 가릴 것 없이 고분자의 질량 비율이 높아질수록 대체적으로 좋은 모델링 결과를 나타내고 있다. 이와 같은 결과들을 토대로 볼 때, 이 변화된 Hybrid 상태방정식은 초반의 예상처럼 상태방정식 내에서 크게 영향을 주지 않는 요소들을 제거하고 계산 과정의 단순화를 통해서 계산을 해도 고분자 - 이산화탄소 시스템을 모사하는데 좋은 성능을 보여주고 있다는 점에서 이번 연구가 큰 의미를 가지고 있다고 볼 수 있다.

4. 결론 및 향후 과제

본 연구에서는, 먼저 신뢰성 있는 정확한 생분해성 고분자 시스템의 상평형 실험 데이터를 얻는 것을 목표로 하고, 본격적인 실험 시스템을 실험하기에 앞서 여러 분야에 널리 쓰이고 있는 고분자의 단량체인 Tetrahydrofurfuryl acrylate 와 Tetrahydrofurfuryl methacrylate의 초임계 이산화탄소와의 상거동 실험을 진행하였다. 이 실험결과는 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 열역학적 모델링을 실시했다. 하지만 실험에 사용된 단량체는 임계상수나 이심인자에 대한 데이터가 보고된 바 없기 때문에 Group Contribution Method를 이용하여 파라미터를 계산하여 상태방정식에 적용시켰다. 단량체의 실험을 마치고, 생분해성 고분자인 Poly (L-lactic acid)와 Poly (D-lactic acid), Polycaprolactone의 3성분계 상평형 실험을 실시했다. 실험의 사용된 고분자들은 분자량이 높기 때문에 단일 이산화탄소 하나만으로는 녹이기에 어려움이 있었고, 그 문제를 해결하기 위해 고분자 공정에 많이 사용되는 디클로로메탄을 추가적으로 용매로 선정하여 실험했다.

생분해성 고분자의 상평형 경향성은 온도가 낮거나 이산화탄소 비율이 낮은 경우 주로 기포점(BP)이 관측되고 온도에 따른 상분리 압력변화가 크지 않았으며, 반대로 온도가 높거나 이산화탄소의 비율이 높은 경우에는 구름점(CP)이 관측되고 온도 변화에 따른 상분리 압력 차이가 크게 일어나는 특성을 보였다. 또한 실험의 결과를 토대로 분석해본 결과 고분자의 양에 따라 상분리 압력이 영향을 받는 것은 타당하나, 그 보다는 이산화탄소 / 디클로로메탄의 비율이 상분리

압력에 보다 직접적이고 큰 영향을 준다는 사실을 실험결과를 통해 알 수 있었다. 생분해성 고분자의 상평형 실험결과는 고분자 - 이산화탄소 시스템 모델링에 좋은 성능을 나타내는 hybrid 상태방정식을 이용하여 계산을 수행했다.

계산에 이용된 hybrid 상태방정식에서 회합을 일으키지 않는 용매가 시스템에 포함된 경우, 회합효과가 계산결과에 영향을 주는 바가 적고 용매 자체적으로 회합효과를 일으킨다는 기존 가정에 대한 근거가 상대적으로 다른 항들에 비해 부족하기 때문에 회합효과를 계산 과정에서 제외했다. 또한 용매에 대한 파라미터도 밀도나 증기압 데이터를 통해 추산하는 형태가 아닌 기존 PR-EOS에서 잘 정의된 식들을 이용하여 계산했다. 마지막으로 이성질체간의 실험데이터를 비교해보니 뚜렷하게 특징적인 차이가 드러나지 않아, 이성질체에 관계없이 분자량을 기반으로한 파라미터 식으로 계산형태에 변화를 주어 생분해성 고분자 파라미터를 결정하였다.

변화된 Hybrid 상태방정식을 이용하여 본 연구에서 사용된 실험데이터와 기존에 발표된 다른 분자량에서의 실험 데이터들을 모델링 해본 결과, 계산 결과가 크게 악화되지 않고 기존과 비슷한 수준의 모델링 결과를 나타냈다. 이를 통해 변화된 Hybrid 상태방정식은 기존에 비해 계산이 간략화 되고 상태방정식 구성상의 의미가 좀 더 좋아졌다고 결론 지을 수 있었다.

이러한 열역학 기반 연구의 결과물은 공정 산업의 근간이 되는 열역학적 모델링의 핵심 정보이고 기초 기술이므로 향후 공정 개발, 설계 및 화학 플랜트 관련 산업에서 필수 기반 기술로 응용이 될 것으로 기대된다. 특히, 열역학적 모델로 검증이 된 정확한 데이터를 얻을 수

있는 생분해성 고분자 - 이산화탄소 상평형 실험 및 상태방정식 모델링 방법은 생분해성 고분자가 활용되는 여러 의약분야, 플라스틱 용기와 같은 제조 분야, 3D 프린터 소재와 같은 첨단 기술 분야 등에 직접적으로 활용 가능한 추출, 제조, 정제 등의 공정에 필수적인 데이터 생산에 기여할 것으로 기대되고, 본 연구에서 사용된 상태방정식 역시 고분자뿐만 아니라 복잡한 물질로 구성된 시스템에 대해서도 좋은 모델링 결과를 보여줄 것으로 기대하고 있다.

하지만 현재 변화된 Hybrid 상태방정식을 계산할 때, 상분리 압력의 형태가 기포점(BP)에서 구름점(CP)으로 변화되는 그 사이 구간에서는 상태방정식이 효과적으로 실험데이터를 모사하지 못하는 현상이 관측되었다. 이는 기포점(BP)에서 구름점(CP)으로 상분리의 성질이 변화될 때 각 특성상 기포점(BP)에서는 상분리 압력의 변화량이 작고, 구름점(CP)에서는 상분리 압력의 변화가 크게 일어나기 때문에 이 경향성을 상태방정식이 추적하는데 어려움이 있어서 나타나는 현상으로 생각된다. 즉, 이 문제를 해결하기 위해 해당 시스템 내에서 기포점(BP)에서 구름점(CP)으로 상분리 형태가 변화되는 지점을 정확히 찾아내거나, 아니면 이 변화된 상태방정식을 좀더 확장하여 기포점(BP)과 구름점(CP)의 변화 특성을 고려하는 형태로 발전시키는 연구를 계속해서 진행할 것이다. 결과적으로 생분해성 고분자가 포함된 시스템에 대해 보다 정확하고 적절한 형태로 열역학적인 모델링을 수행할 수 있도록 상태방정식에 대한 연구를 진행할 계획이다.

5. 참고 문헌

- [1] A. Södergård, M. Stolt, Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid). In Poly(Lactic Acid), John Wiley & Sons, Inc., (2010)
- [2] N. Elvassore, A. Bertucco and P. Caliceti, Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001) 795–800.
- [3] R. A. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke and H. Tsuji, Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications Wiley, 2011.
- [4] M. Bhavsar, M. Amiji, AAPS PharmSciTech 9 (2008) 288–294.
- [5] P. Subra, P. Jestin, Powder Technology 103 (1999) 2–9.
- [6] Y. Tanaka, O. Takeshi, Journal of Oleo Science (Japan Oil Chemists Society) 53 (2004) 417–424.
- [7] M. A. McHugh, V. J. Krukonis, Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed., Butterworth–Heinemann, (1994).
- [8] C. G. Kalogiannis, C. G. Panayiotou., J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 1442–1447.
- [9] H. S. Byun, H. Y. Lee, Korean J. Chem. Eng., 23(6) (2006) 1003–1008
- [10] J. M. Lee, S. J. Hwang and B. C. Lee, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 1162–1166
- [11] P. Van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. Van den Berg and J. Feijen, Journal of Polymer Science 34 (1996) 2553–2568

- [12] Y. Jiang, M. Liu, W. Sun, L. Li, and Y. Qian, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4844–4848
- [13] J. Shin, Y. W. Lee, H. Kim and W. Bae, *Journal of Chemical & Engineering Data* 51 (2006) 1571–1575
- [14] S. Kwon, W. Bae and H. Kim, *Journal of Chemical & Engineering Data* 50 (2005) 1560–1563.
- [15] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R. L. Smith, H. Inomata, K. Arai and S. Saito, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 63–66
- [16] J. H. Yoon, H. S. Lee, and H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 53–55
- [17] L. A. Galicia–Luna, A. Ortega–Rodriguez and D. Richon, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 265–271
- [18] S. N. Joung, C. W. Yoo, H. Y. Shin, S. Y. Kim, K. P. Yoo, C. S. Lee and W. S. Huh, *Fluid Phase Equilibria* 185 (2001) 219–230
- [19] D. Y. Peng, D.B. Robinson, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15 (1976) 59–64.
- [20] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of Gases and Liquids* 5th ed. McGraw–Hill Book Company., 2000.
- [21] Analytical Methods Committee, *Analyst* 120 (1995) 2303–2308.
- [22] R. D. Chirico, M. Frenkel, V. V. Diky, K. N. Marsh and R. C. Wilhoit, *Journal of Chemical & Engineering Data* 48 (2003) 1344–1359
- [23] Y. Nannoolal, J. Rarey, D. Ramjugernath and W. Cordes, *Fluid Phase Equilibria* 226 (2004) 45–63.

- [24] L. Constantinou, R. Gani, *AIChE J.* 40 (1994) 1697–1710.
- [25] B. I. Lee, M. G. Kesler, *AIChE J.* 21 (1975) 510–527.
- [26] S. E. Conway, H. S. Byun, M. A. McHugh, J. D. Wang and F. S. Mandel, *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001) 1155–1161.
- [27] M. Rossberg, W. Lendle, G. Pfeleiderer, A. Tögel, E. L. Dreher, E. Langer, H. Rassaerts, P. Kleinschmidt, H. Strack, R. Cook, U. Beck, K. A. Lipper, T. R. Torkelson, E. Löser, K. K. Beutel and T. Mann, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
- [28] P. J. Flory, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 660
- [29] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, *Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions*, 11 (1978) 1145–1156
- [30] S. S. You, K. P. Yoo and C. S. Lee, *Fluid Phase Equilibria*, 93 (1994) 193–213
- [31] M. S. Shin, H. Kim, *Fluid Phase Equilibria* 246 (2006) 79–88
- [32] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Fluid Phase Equilibria*, 52 (1989) 3 1–38
- [33] H. Y. Shin, J. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7678–7684
- [34] W. M. Haynes, D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st ed., CRC Press, 2010.
- [35] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260
- [36] J. P. Passarello, S. Benzaghrou and P. Tobaly, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2578–2585

Abstract

High-Pressure Phase Behavior of Biodegradable Polymer in Supercritical Solvent Mixtures

Jungmin Gwon

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Recently, the study about chemical engineering has been focus on the eco-friendly system to handle environmental issue. Among these study, the biodegradable polymers which are used in less CO₂ emitting processes are widely utilized in many industrial processes such as medical, food, automobile materials for reduce the environmental problem.

In this research, we measured high-pressure phase behavior of biodegradable polymers such as Poly lactic acid, Polycaprolactone in supercritical solvent mixtures. These systems was experimented using a variable volume view cell at temperatures ranging from 313.15 K to 363.15 K and pressures of up to 350 bar as functions of temperature and the CO₂/dichloromethane mass ratio at various polymer weight fractions.

The supercritical fluids technology are adapted in biodegradable

polymer processes, but there are still needs of the thermodynamic modeling for optimize the process. To overcome this problem, the hybrid equation of state which is combined SAFT and Peng–Robinson equation of state are used for the correlate these systems

However, the self-association effect for solvents in hybrid equation of state is relatively low validity and minor contribution for correlation results, so we are negligible association effect of the hybrid equation of state. And the original determination method of pure solvent parameters for equation of state was regressed from physical properties of solvents. However, this method are required additional correlation sequence, so we are change the calculation method to parameter definition of Peng–Robinson equation of state. The modified hybrid equation of state are produced reasonable correlation result compared to original hybrid equation of state.

This research is provide to develop the biodegradable polymer process for optimization and fundamental background process design.

Keywords : Hybrid equation of state, high-pressure phase behavior, ternary system, supercritical fluid, carbon dioxide, biodegradable polymer, polymer–solvent phase behavior

Student Number : 2010–20979