

여러 용매들에서 Polycaprolactone의 용해도 측정

박기현, 이윤우, 김재덕, 이창하*, 임중성
한국과학기술연구원, 초임계유체공정 연구실, 연세대학교 화학공학과*

Solubility of polycaprolactone and various solvents

Ki Hyun Park, Youn Woo Lee, Jae Duk Kim, Chang Ha Lee*, Jong Sung Lim
Supercritical Fluid Research Lab., , KIST,
Dept. of Chem. Eng., Yonsei University*

서론

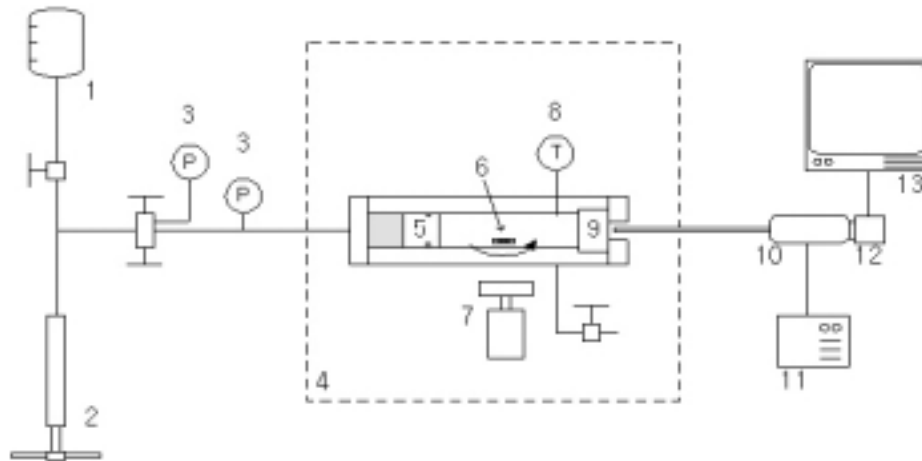
초임계 유체는 액체와 같은 용해력을 가지며 동시에 기체와 같은 전달물성(점도, 확산계수)를 가짐으로써 용매로써 매우 적합한 특성을 가지고 있어 Fractionation 및 Swelling 등의 전통적인 고분자 공정에 사용되어 왔고, 최근들어 미세입자 제조와 같은 새로운 공정에 도입되고 있다. 위와 같은 공정의 최적화 및 새로운 공정의 개발을 위해서는 고분자-용매의 상평형 자료가 필수적이나 이러한 상평형 자료는 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는 고분자 물질의 상평형 측정에 적합한 variable volume cell을 사용하여 극성용매로써 독성이 없고 상온에서 기상으로 존재하기 때문에 용매로서 고분자내에 잔류하지 않는 장점을 가지고 있으며, 임계온도, 압력이 일반 유기용매에 비하여 낮은 특성을 가진 Hydrofluorocarbon(HFC) 용매중 HFC-152a, HFC-143a, HFC-227ea를 사용하여 Polycaprolactone의 상거동의 변화 및 Polycaprolactone의 분율의 변화 따른 영향을 살펴보았다.

장치 및 실험

실험에 사용한 생분해성 고분자는 Polyscience사의 분자량 14,000인 PCL이며, 용매로써 사용된, HFC-152a, HFC-143a, HFC-134a, HFC-227ea는 각각 Dupont의 제품으로 순도는 각각 99.9% 이상이다. 실험은 고분자 물질의 용해도 측정에 적합한 Variable volume cell을 사용하여 액-액 이상영역과 단일상영역의 경계점인 Cloud point를 측정하였으며 Cloud point는 압력을 하강시키면서 관찰할 때 Stirrer가 육안으로 관찰되지 않는 지점으로 정의하였다.[1] 고분자의 조성은 P-x isotherm에서 Cloud point가 최대치를 나타내는 약 5wt%에서 실험을 진행하였고,[2] 그 후 3%, 10wt%, 15wt%로 변화시켜 조성에 따른 Cloud point의 변화를 알아 보았다.

Fig 1.은 본 연구에 사용된 실험장치를 간략하게 나타낸 것이다. 본 실험장치의 중심부는 Variable volume cell로써 Cell 내부에 Piston을 설치하여, Piston의 위치를 변화시킴으로써 Cell 내부의 부피를 변화시켜 실험대상 용매나 고분자 시료의 증감 없이 일정온도에서 압력을 자유롭게 변화시킬수 있다. Cloud point는 Cell에 설치된 Sapphire glass를 통하여 육안으로 관찰가능하게 된다. 시스템의 압력은 오차 ± 0.1 MPa의 sensotec사의 제품을 사용하여 측정하였으며, 온도는 오차 ± 0.05 K의 omega사의 제품을 사용하여 측정되었다.

실험 방법은 기존에 발표된 논문[1,3-4]에 수록되어 있는 방법과 동일하며, 이를 간략하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 Polycaprolactone을 Cell에 충전한 후 Cell 내부의 불순물을 제거하기 위하여 용매를 사용하여 3회이상 정화하여 내부의 공기를 제거한 후 적당량의 용매를 주입하여 Polycaprolactone이 원하는 조성이 되도록 한다. 고분자와 용매의 충진이 끝나면 압력을 서서히 증가시켜 하나의 상(Phase)에 도달하도록 한 후, 일정온도에 도달하면 압력을 서서히 내리면서 Cloud point가 나타나는 지점의 온도와 압력을 측정한다. 온도를 약 10°C간격으로 변화시켜 동일한 방법으로 각 온도대에서 Cloud point의 온도와 압력을 측정한다. 실험의 신뢰성 확보를 위하여 3회 이상의 반복 실험을 수행하였다.



1.Water 2.Pressure generator 3.Pressure gauge 4.Piston 5.Sapphire window 6.Stirrer
7.Magnetic bar 8.Air bath 9.Light source 10.Borescope 11.Camera 12.Monitor

Fig 1. Schematic diagram of apparatus

결과

Fig 2, 3은 각각 HFC-152a, HFC-143a와 Polycaprolactone 및 Polycaprolactone의 분율 변화에 따른 Cloud point 변화를 약 413.15K까지의 영역에서 관찰하여 P-T 선도에 나타낸 것이다. Cloud point 곡선의 윗부분은 단일상 영역을 나타내며 아랫부분은 액-액 이상 영역을 나타낸다. 본 연구에서는 Polycaprolactone + HFC-143a의 계에서 온도가 증가할수록 Cloud point에서 압력이 증가하는 LCST(Lower Critical Solution Temperature)형태의 상거동을 보여주었고, Polycaprolactone + HFC-152a의 계에서 온도가 감소할수록 Cloud point에서 압력이 증가하는 UCST(Upper Critical Solution Temperature)형태의 상거동을 보여 주었다. Polycaprolactone의 분율에 따른 변화를 살펴보면 Polycaprolactone + HFC-143a, +HFC-152 두 시스템 모두 5%일때 Cloud point가 최대치를 나타내었으며, Polycaprolactone의 분율이 5%보다 낮거나 높을때 Cloud point가 감소하는 모습을 나타내었다.

Fig 4, 5는 각각 Polycaprolactone의 분율이 3%, 5%, 10%일때의 Fig 2, 3의 결과를 다항식으로 근사하여 용매의 변화에 따른 Cloud point의 변화를 P-x isotherms에 나타낸 것이다. Polycaprolactone + HFC-143a, +HFC-152 두 시스템 모두 5%일때 Cloud point가 최대치를 나타내었으며 일정온도에서 각 분율에 따른 Cloud point의 차이는 최대 1MPa으로 근소한 차이를 보였다.

Fig 5, 6은 각각 Polycaprolactone의 분율이 3%, 5%, 10%일때의 Fig 2, 3의 결과를 다항식으로 근사하여 용매의 변화에 따른 Cloud point의 변화를 P-T isobars로 나타낸 것이다. Polycaprolactone + HFC-152a 시스템의 경우 모두 PCL이 5%일때 Cloud point가 최대치를 나타내었으며 Polycaprolactone + HFC-143 시스템의 경우 PCL이 5%일때 Cloud point가 최소치를 나타내었다. 일정압력에서 각 분율에 따른 Cloud point의 차이는 최대 5K으로 근소한 차이를 보였다.

HFC-143a를 사용한 경우 Cloud point가 411.22K에서 32.53MPa를 나타내어 비교적 강한 용해력을 나타내었다. 반면 HFC-152a를 사용한 경우에는 Cloud point가 최대 379.73K에서 151.45MPa를 나타내어 Polycaprolactone에 대하여 DME, HCFC-22, HFC-143a와 비교할 때 월등히 높은 Cloud point를 보여주어 용해력이 매우 떨어지는 것을 알수 있었다.

HFC-227ea를 용매로 사용한 경우에는 최대 410K, 150MPa의 조건에서도 Polycaprolactone이 용해되지 않았다.

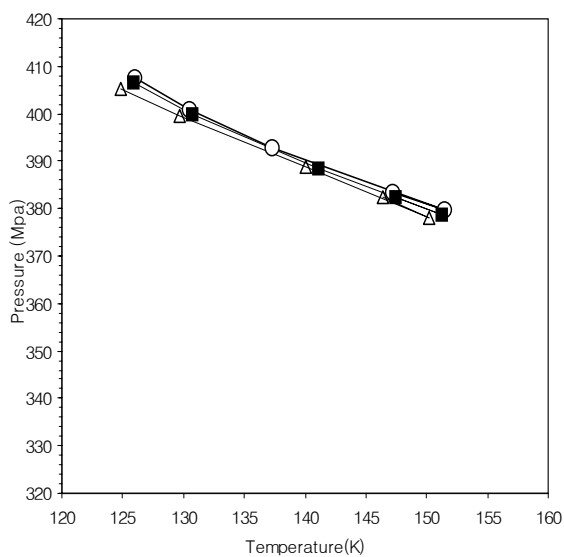


Fig 2. P-T isopleths of cloud points of Polycaprolactone in a HCFC-152a ; (■) PCL 3wt%, (○) PCL 5wt%, (△) PCL 10wt%

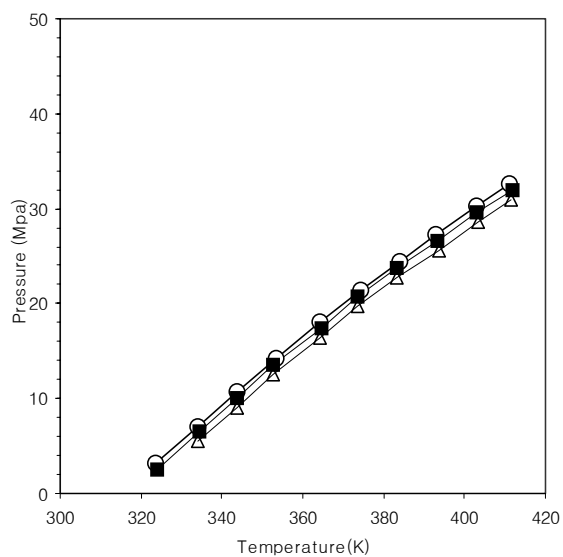


Fig 3. P-T isopleths of cloud points of Polycaprolactone in a HCFC-143a ; (■) PCL 3wt%, (○) PCL 5wt%, (△) PCL 10wt%

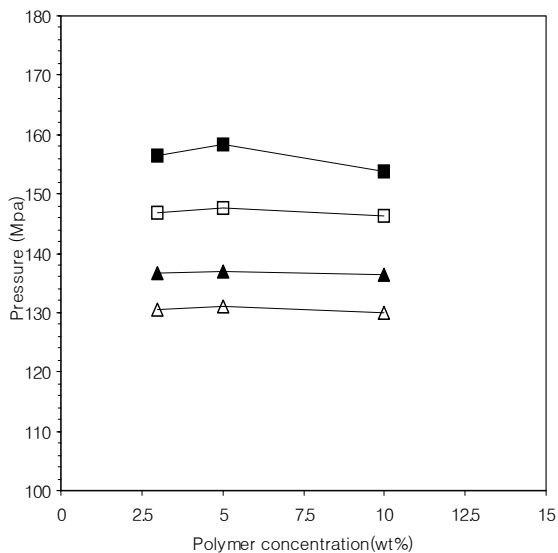


Fig 4. P-x isotherms of cloud points of PCL in a HFC-152a ;(■) 373.15K, (□) 383.15K, (▲) 393.15K, (△) 403.15K

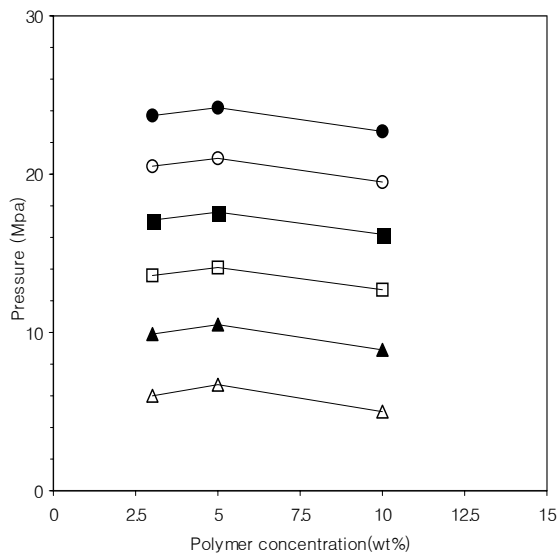


Fig 5. P-x isotherms of cloud points of PCL in a HFC-143a ;(●) 383.15K, (○) 373.15K, (■) 363.15K, (□) 353.15K, (▲) 343.15K, (△) 333.15K

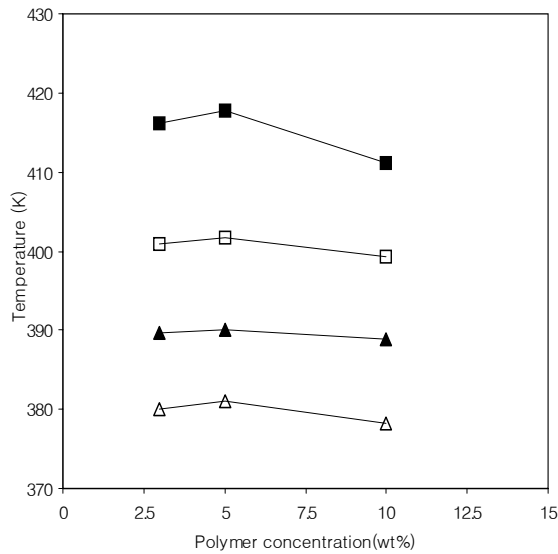


Fig 6. P-T isobars of cloud points of PCL in a HFC-152a
 ;(■) 120MPa, (□) 130MPa,
 (▲) 140MPa, (△) 150MPa

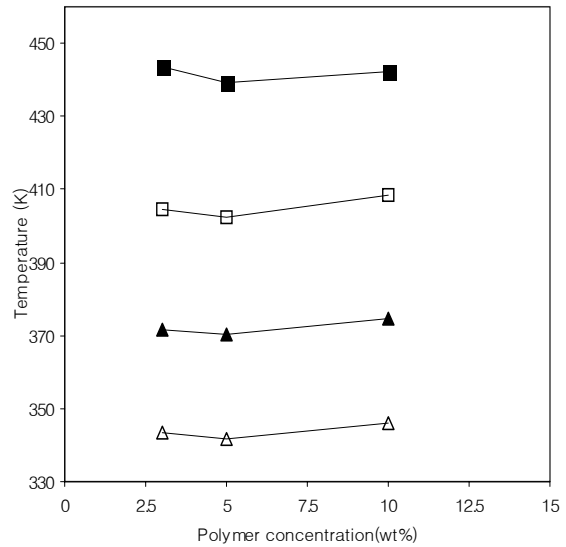


Fig 7. P-T isobars of cloud points of PCL in a HFC-143a
 ;(■) 40MPa, (□) 30MPa, (▲)
 20MPa, (△) 10MPa

결론

생분해성 고분자인 Polycaprolactone과 무독성 용매인 HFC-152a, HFC-143a, HFC-227ea의 시스템에 대하여 액-액 이상영역과 단일상 영역의 경계점인 Cloud point에서의 온도, 압력을 측정하였다. 각각의 Cloud point는 HFC-143a에 대해서 Polycaprolactone는 LCST거동을 보여 주었으나, HFC-152a에 대하여는 UCST거동을 보여주었다. Polycaprolactone의 분율에 따른 Cloud point의 변화를 살펴보면 5%일때 Cloud point가 최대치를 나타내었으며 5%보다 증가하거나 감소할 경우 Cloud point는 감소하였다. Polycaprolactone에 대하여 HFC-143a는 HFC-152a보다 월등한 용해력을 보여주었으며, HFC-227ea는 용해시키지 못하였다.

감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실(NRL) 사업을 통하여 연구비를 지원받았습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. A. Meilchen, B. M. Hasch, M. A. McHugh, *Macromolecules*, 24, 4874(1991)
2. C. F. Cirby, M. A. McHugh, *Chem. Rev.* 99, 565(1999)
3. C. A. Mertdogan, H. S. Byun, M. A. McHugh, W. H. Tuminello, *Macromolecules*, 29, 6548(1996)
4. J. M. Lee, B. C. Lee, S. H. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 851(2000)
5. B. C. Lee, Y. M. Kuk, Y. W. Lee, J. S. Lim, *화학공학의 이론과 응용*, 7, No. 1, 701(2001)