

용매의 변화에 따른 생분해성 고분자의 상거동

박기현, 이윤우, 이창하*, 임중성

한국과학기술연구원 초임계유체공정 연구실, 연세대학교 화학공학과*

Phase Behavior of Biodegradable Polymers and Solvents

Ki Hyun Park, Youn Woo Lee, Chang Ha Lee*, Jong Sung Lim

Supercritical Fluid Research Lab. KIST,

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University*

서론

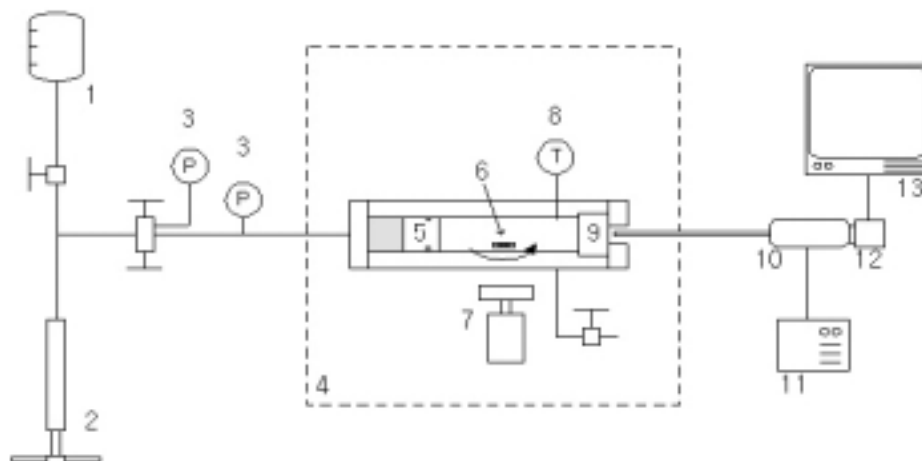
초임계 유체는 액체와 같은 용해력을 가지며 동시에 기체와 같은 전달물성(점도, 확산계수)를 가짐으로써 용매로써 매우 적합한 특성을 가지고 있어 Fractionation 및 Swelling 등의 전통적인 고분자 공정에 사용되어 왔고, 최근들어 미세입자 제조와 같은 새로운 공정에 도입되고 있다. 위와 같은 공정의 최적화 및 새로운 공정의 개발을 위해서는 고분자-용매의 상평형 자료가 필수적이나 이러한 상평형 자료는 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는 극성용매로써 독성이 없고 상온에서 기상으로 존재하기 때문에 용매로서 고분자내에 잔류하지 않는 장점을 가지고 있으며, 임계 온도, 압력이 일반 유기용매에 비하여 낮은 특성을 가진 Dimethylether(DME)와 Hydrochloro fluorocarbon(HCFC) 및 Hydrofluorocarbon(HFC) 용매를 사용하여 생분해성 고분자인 Poly(L-lactide)와 Polycaprolactone(PCL)의 분자량 및 역용매인 CO₂의 조성의 변화에 따른 상거동에 대해 알아 보았다.

장치 및 실험

실험에 사용한 생분해성 고분자는 본 연구팀에서 합성한 각각 분자량 80000, 110000, 220000의 Poly(L-lactide)과 Polyscience사의 분자량 14,000인 PCL이며, 용매로써 사용된 DME(Aldrich chem. co.), HCFC-22(Solvay Fluorides), HFC-152a(DuPont), HFC-32(DuPont) 그리고 HFC-143a(DuPont)의 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 3wt%에 고정하여 실험을 진행하였다.[2]

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]에 수록되어 있는 방법과 동일하며, 이를 간략하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 생분해성 고분자를 Cell에 충전한 후 Cell 내부의 불순물을 제거하기 위하여 용매를 사용하여 3회이상 정화하여 내부의 공기를 제거한 후 적당량의 용매를 주입하여 고분자의 조성이 약 3%가 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, 3, 4, 5는 각각 DME, HCFC-22, HFC-152a, HFC-32와 Poly(L-lactide)의 분자량의 변화에 따른 Cloud point 변화를 약 413.15K까지의 영역에서 관찰하여 P-T 선도에 나타낸 것이며, Fig 6, 7은 각각 HCFC-22 및 DME와 CO₂의 조성 변화에 따른 PCL의 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. Lee[4] 등은 분자량 2000, 50000, 300000의 Poly(L-lactide)에 대하여 HCFC-22의 상거동을 조사한 바 있다. Lee의 보고와 비교하기 위하여 Fig 3.에 그 결과를 나타내었다. 순수 HCFC-22와 PCL의 Cloud point에 대한 Haschets등의 결과[4]와 본 실험의 결과와의 비교는 Fig 6에 나타나 있다. Lee 및 Haschets 등의 결과와 본 실험의 결과를 비교해 보면 동일한 경향성을 가지고 있으며, 기존결과와 실험치와의 오차에 대해서도 실험대상 고분자의 분자량의 차이를 감안할 때 본 실험은 충분한 신뢰성을 가지고 있다고 판단된다.

본 연구에서는 Poly(L-lactide) + DME, + HCFC-22, Polycaprolactone + HCFC-22, + DME의 계에서 온도가 증가할수록 Cloud point에서 압력이 증가하는 LCST(Lower Critical Solution Temperature)형태의 상거동을 보여주었고, Poly(L-lactide) + HFC-152a, HFC-32의 계에서 온도가 감소할수록 Cloud point에서 압력이 증가하는 UCST(Upper Critical Solution Temperature)형태의 상거동을 보여 주었다.

분자량에 변화에 따른 Cloud point의 변화를 살펴보면 Poly(L-lactide) + HCFC-22, HFC-32의 계에서는 분자량의 변화에 따른 Cloud point의 차이가 일정온도일때 최대 1MPa미만임을 알수 있다. Poly(L-lactide) + DME의 계를 살펴보면 분자량 80000의 결과와 220000의 결과의 Cloud point의 차이가 최대 3MPa, Poly(L-lactide) + 152a의 계는 최대 5MPa이 되어, Poly(L-lactide)의 분자량의 변화에 따라 Cloud point가 비교적 민감하게 움직임을 알수 있다.

Poly(L-lactide)에 대하여 DME, HCFC-22는 모두 낮은 온도, 압력의 조건에서 Cloud point를 나타냄으로써 매우 강한 용해력을 보여주었다. 반면 HFC-152a를 사용한 경우에는 DME, HCFC-22보다 Cloud point가 월등히 높게 나타났으며, HFC-32를 사용한 경우에는 HFC-152a를 사용한 경우보다도 Cloud point가 높게 나타났다. 또한 HFC-143a를 용매로 사용한 경우 최대 410K, 100MPa의 조건에서도 Poly(L-lactide)가 용해되지 않았다. DME와 HCFC-22가 HFC 용매보다 용해력이 현저히 강력한 것은 DME의 경우 Dipole moment가 큰 극성용매이고, HCFC-22의 경우 Dipole moment는 적으나 분자내의 Cl이 Poly(L-lactide)와 HCFC-22간의 수소결합을 강하게 만들기 때문이다. HFC-152a는 HFC-32보다 강한 용해력을 보여주었는데, 이는 HFC-152a가 HFC-32보다 Dipole moment가 크기 때문이다.[5]

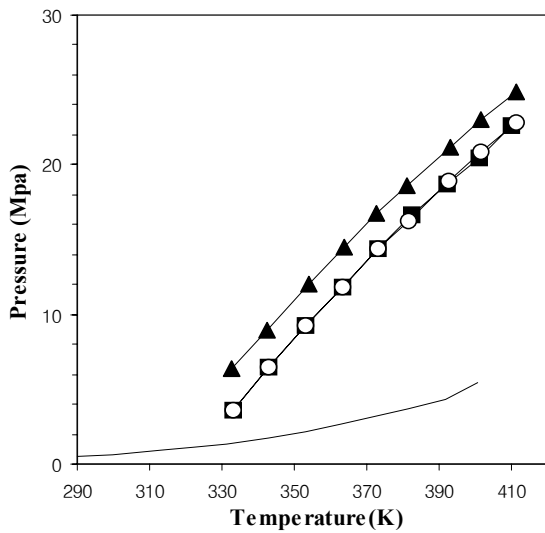


Fig 2. P-T isopleths of cloud points of Poly(L-lactide) in a DME ;(■) M.W.=80000, (○) M.W.=110000, (▲) M.W.=220000,

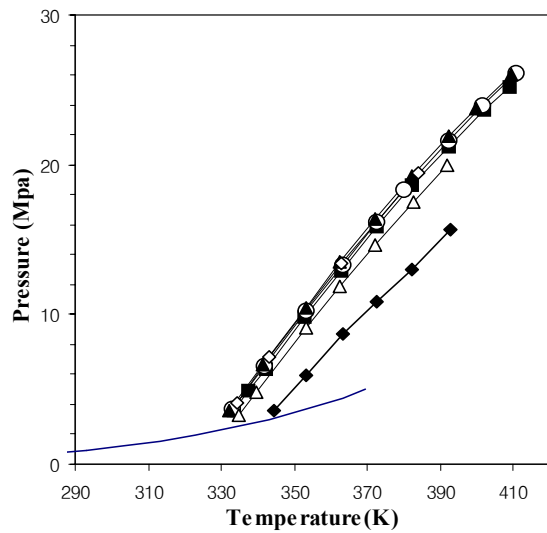


Fig 3. P-T isopleths of cloud points of Poly(L-lactide) in a HCFC-22 ;(■) M.W.=80000, (○) M.W.=110000, (▲) M.W.=220000 (◆) M.W.=2000[5], (△) M.W.=50000[4], (◇) M.W.=300000[4]

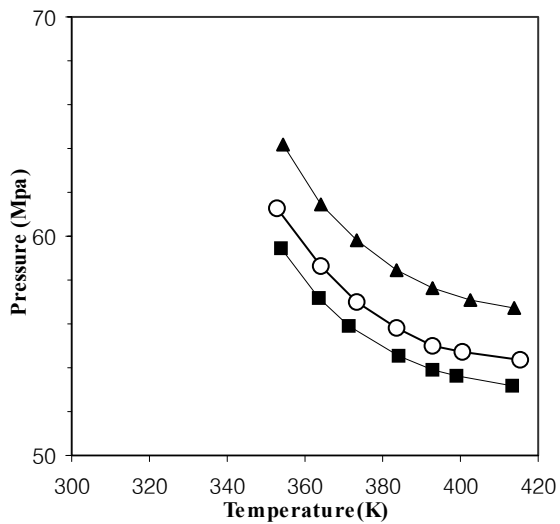


Fig 4. P-T isopleths of cloud points of Poly(L-lactide) in a HFC-152a ;(■) M.W.=80000, (○) M.W.=110000, (▲) M.W.=220000

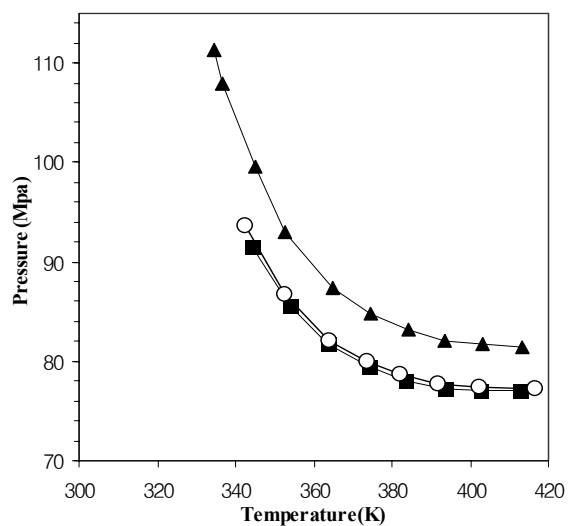


Fig 5. P-T isopleths of cloud points of Poly(L-lactide) in a HFC-32 ;(■) M.W.=80000, (○) M.W.=110000, (▲) M.W.=220000

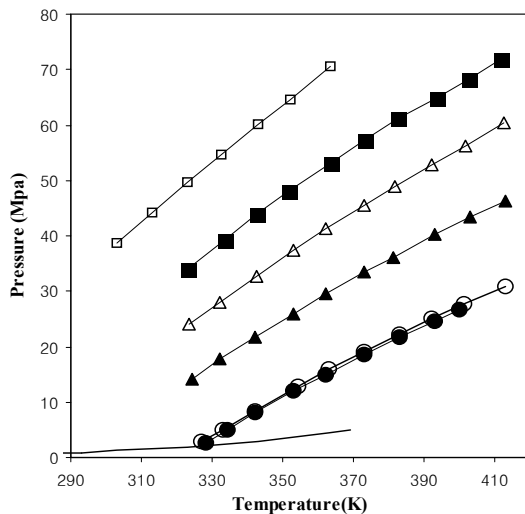


Fig 6. P-T isopleths of cloud points of PCL in a CO₂+HCFC-22 mixed solvent, Compositions of CO₂ in solvent; (●) 0wt%, (○) 0% from Haschets et al($M_w=14,600$)[4], (▲)16.56wt%, (△) 26.71wt%, (■) 37.04wt%, (□)48.13wt%

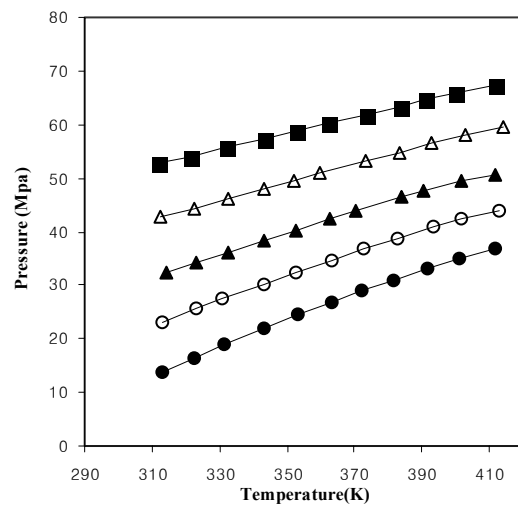


Fig 7. P-T isopleths of cloud points of PCL in a CO₂+DME mixed solvent, Compositions of CO₂ in solvent; (●) 0wt%, (○) 7.89wt%, (▲) 16.45wt%, (△) 26.26wt%, (■) 32.23wt%

Fig 6, 7은 CO₂의 비율을 최대 48.13%(전체 용매중의 wt%)까지 증가 시킬 때, CO₂의 비율이 증가함에 따라 Cloud point에서의 온도 압력이 증가하는 상거동의 변화를 보여주고 있다. 즉 CO₂는 역용매로써 작용하여 전체 용해력을 감소시킨다고 말할수 있다. CO₂가 용해력을 저하시키는 이유는 비극성인 CO₂가 극성용매와 공존하면서 전체 용매의 극성을 저하시키기 때문이다.

결론

생분해성 고분자인 Poly(L-lactide)과 PCL에 대하여 무독성 용매인 Dimethyl Ether, HCFC-22, HFC-152a, HFC-32의 시스템에 대하여 액-액 이상영역과 단일상 영역의 경계점인 Cloud point에서의 온도, 압력을 측정하였다. 역용매인 CO₂를 사용하여 CO₂가 용해도에 미치는 영향을 조사하였다. 각각의 Cloud point는 DME와 HCFC-22에 대해서 Poly(L-lactide) 및 Polycaprolactone은 LCST거동을 보여주었으나, HFC-152a, HFC-32에 대하여는 UCST거동을 보여주었다. Poly(L-lactide)에 대하여 DME, HCFC-22은 강한 용해력을 나타내었으며, HFC의 경우 HFC-152a, HFC-32순으로 용해력이 떨어지고, HFC-143a는 용해시키지 못하였다. PCL에 대하여 HCFC-22와 DME은 강한 용해력을 나타내었으나, 용매중 CO₂의 함량이 커질수록 용매의 용해력이 급격하게 감소되었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업을 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. C. W. Haschets, A. D. Shine, *Macromolecules*, 26, 5052(1993)
5. B.C. Lee, Y.M. Kuk, Y.W. Lee, J. S. Lim, *화학공학의 이론과 응용*, 7, No. 1, 701(2001)