초임계 유체를 포함한 생분해성 고분자인 poly(ε-caprolactone)에 대한 고압 상거동

이동현, 방춘호, 변헌수*
여수대학교 화학공학과
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

High Pressure Phase Behavior of Biodegradable Poly(ε-caprolactone) with Supercritical Fluids

Dong-Hyun Lee, Chun-Ho Bang, Hun-Soo Byun*
Department of Chemical Engineering, Yosu National University,
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

초임계 유체 추출에 관한 연구는 정밀화학공업분야 뿐만 아니라 식품공업, 환경공업 및 의약품 공업분야 등 고부가 가치 산업의 응용성을 바탕으로 많은 연구가 진행되고 있다.[1,2] 고압상거동 중 고분자물질을 이용한 상평형 자료는 극히 드문 것이며, 이는 초임계유체를 이용한 새로운 분리기술개발을 이해하는데 중요하다. 최근의 연구동향은 초임계유체를 포함한 고분자에 대한 이성분 및 삼성분 혼합물에 관한 실험이 이루어지고 있으며, 임계온도 및 압력이상에서 용매의 조성변화에 의해 연구가 행하여지고 있으며, 특히 고분자와 관련한 상거동에 따른 이론적 예측은 더욱 복잡하고 중요하다. 이를 위해 필수적인 것이 실험에 의한 자료라고 사료된다.[3] 초임계 유체 중 무독성이며 저렴한 가격뿐만 아니라 낮은 임계온도를 가지고 있는 초임계 이산화탄소를 이용한 연구가 이루어지고 있는데, 최근 국내에서 활발히 연구되고 있는 분야가 의약품 등의 미세입자를 제조하는 연구이다.[4,5] 이공정은 입자 크기가 균일한 분말을 제조하는 기술로서 재료분야, 의약, 식품, 고분자, 정밀화학 산업 등에서 사용되는 핵심요소 기술 중의 하나로 기존의 제조 공정에 비해 잔존 용매가 거의 없고 평균 입자크기가 매우 작고 입자 크기 분포가 좁아서 화장품, 난용성 의약품의 미세화, 약물전달시스템(DDS, drug delivery system)등과 같은 분야에 많은 응용이 기대되는 기술이다. 따라서 본 연구 목적은 고분자 합성 및 분리공정에 유용한 데이터를 제공하기 위해 생분해성 고분자로써 약물전달체, 수술용 봉합사, 관절 지지체 등의 의학용으로 널리 사용되고 있는 poly(ε-caprolactone)의 용해도를 측정하였다. 생분해성 poly(ε-caprolactone)를 포함한 초임계 용매로는 CO_2, DME(Dimethylether), F-22(Chlorodifluoromethane), Propylene및 1-Butene에서 구름점을 얻기 위해 온도 250℃와 압력 3,000 bar까지 실험 할 수 있는 view cell 실험장치를 이용하여 용해도 실험을 수행하였다.

실험

1. 재료 및 용매

본 실험에서 사용된 생분해성 고분자인 poly(ε-caprolactone)은 (Mw = 170,000 와 Mn = 80,000)호남석유화학(주) 제품이며 또한 분자량이 Mw = 14,000인 것은Aldrich Chem 사 제품이다. 실험에 사용된 용매는 대성산소(주)제품인 순도 99.8wt%의 CO_2, 후성테크(주)제품인 순도 99.5wt%인 F-22, YNCC(주)의 제품인 순도 99.5wt%인 DME, YNCC(주)의 제품인 순도99.5wt%인 Propylene, 1-Butene을 사용하였다. 이 용매들은 극성이 강한 물질로써 생분해성 고분자

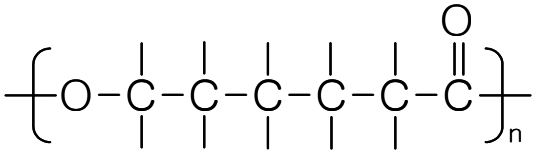

Fig. 1. Chemical structure of poly(ε-caprolactone)

와 같이 극성이 강한 고분자에 대해 상당히 높은 용해력을 가지고 있을 것으로 예상되는 물질들이다. Poly(ε-caprolactone)의 분자구조는 Fig. 1에 나타내었으며, 본 연구 에 사용된 용매의 물성은 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Physical and Thermodynamic Properties of the Solvent Used in This Study

Solvent	Critical temp. (℃)	Critical press. (bar)	Critical density. (g/㎤)	Polarizability (10^{25}㎤)	Dipole moment (D)	Quadrupole moment (esu-㎠)
DME	126.8	53.0	0.258	52.2	1.3	
F-22	96.2	49.7			1.3	
1-butene	146.4	39.7	0.234	82.4	0.34	2.5
propylene	91.9	46.2	0.236	62.6	0.37	2.5

2. 실험장치

본 연구에서 사용된 고압 상거동의 실험장치는 variable-volume view cell을 이용한 정지형 장치로서 Fig.2에 나타내었다. 상거동 실험과 관련하여 자세한 내용은 Byun 등[6,7]에 의해 발표된 보문을 참고하길 바라며, 본문에서는 간단히 기술하고자 한다.

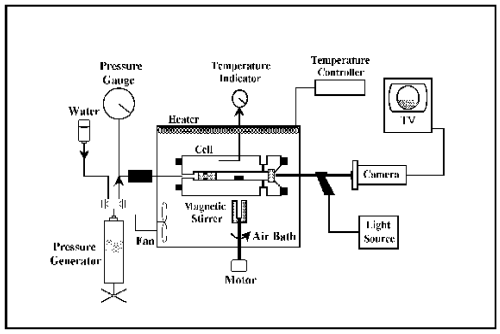

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study

상온, 상압에서 250℃와 3,000 bar근처까지 실험을 할 수 있는 정지형 장치로써 압력측정은 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력 게이지를 사용하였으며, 상거동 압력 측정은 압력게이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124913, 0-3450 bar, accurate to : ±3.5bar)를 사용하였다. 항온조 온도조절은 PID type의 온도 조절기(Han Young Co., Model DX9)에 제어 되었으며, 항온조 온도의 오차 범위는 ±0.3℃ 였다. 온도 측정은 디지털 멀티미터 (Yokogawa, Model 7536, accurate to ±0.005%)에 RTD(platinum resistance thermal:Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 평형조 내에서 일어나는 혼합물의 현상을 관찰하기 위해 보어스코프(Olympus Corp., Model R100-038-000-50)를 이용하였으며, 이와 연결된 CCD 카메라(Watec Co., Model WAT-202B)를 사용하여 모니터(Samsung, ModelSMP-151)를 통하여 유체의 현상을 확인하였다.

3. 실험방법

먼저 실험을 수행하기 앞서, 고분자 물질을 약 0.5g(5.0 ±0.5wt%)을 저울에 측정하여 view cell내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 고온 및 고압에서 view cell내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질(산소 등)이 존재함으로 불필요한 물질을 제거하기 위해여 질소로 여러 번 purge한다. solvent가 선택되면, 그 solvent 다시 3-4회 정도 purge한 다음 조그마한(~50cc) 고압용기 내에 원하는 solvent 평량하여 view cell내에 넣는다. solvent의 주입이 완료되면 장치를 완전히 설치하고, 하나의 상(one phase)에 도달시키기 위하여 임의의 압력에 일정하게 두고 온도를 적당한 온도까지 계속 증가시키면서 view cell내의 magnetic bar를 서서히 움직여 본다. 만약 고분자의 물질이 서서히 용해되어 원활하게 magnetic bar가 움직여지면 적당한 압력까지 올려 하나의 상으로 만든다. 만약 하나의 상에 도달하였다면 혼합물의 온도와 압력을 그대로 두고 상평형에 도달시킨다. 온도가 200℃ 이하인 경우 ±0.2℃범위 내 에서 오차가 발생하며, 그 이상에서는 ±0.5℃ 범위의 오차를 나타내었다. 만약 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 임의의 온도에서 구름점에 도달 할 때까지 서서히 압력을 내린다. 구름점은 view cell내의 상황이 흐려서 보이지 않은 순간을 그 점으로 정의 된다. 구름점을 얻은 후, 그 혼합물에 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없다. 반복 실험은 원하는 가장 높은 온도에서부터 구름점의 압력을 결정한다. 이때 하나의 상을 얻은 데 최소한 3회 이상의 반복 실험을 하였다. 얻은 실험결과의 재현

성은 ±5 bar 오차범위 내에서 결정되며, 적어도 2개 이상의 데이터를 이용하여 보고의 자료로 이용하였다.

결과 및 고찰

생분해성 고분자인poly(ε-caprolactone)(Mw = 170,000 와 Mw = 14,000)의 용해도를 측정하기 위하여 용매인 CO_2, DME, F-22, Propylene및 1-Butene의 이성분계에 대한 cloud point를 측정하였으며, 용해시 최대압력 2800 bar와 온도 230℃ 범위내 에서 Poly(ε-caprolactone)의 상거동을 살펴보았다. Poly(ε-caprolactone)의 양은 약 5.0wt%로 일정량을 칭량하여 셀(cell)내에 공급하고 각 용매에 대하여 실험을 수행하였다. CO_2, 1-Butene 그리고 Propylene의 구름점은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 높은 온도와 압력에서 구름점의 곡선은 음의 기울기로 보였으며, 이는 UCST(upper critical solution temperature)가 공존하는 영역을 보였다. 각각에 대한 구름점을 살펴보면 CO_2는 온도 ~230℃ 와 압력 ~2830 bar 이하에서 보였으며 Propylene는 온도 ~200℃ 와 압력 ~2770 bar에서 나타났으며, 1-Butene는 온도 ~210℃ 와 압력 ~2830 bar에서 나타났다. 또한 Poly(ε-caprolactone)내에서 DME 와 F-22 혼합물에 대한 구름점은 낮은 압력과 온도에서 양의 기울기를 가지는 LCST(lower critical solution temperature)형태의 상거동을 보여주었다. 구름점을 살펴보면 DME는 온도 ~200℃ 와 압력 ~500 bar 이하에서 상거동이 나타났고, F-22는 온도 ~171℃ 와 압력 ~450 bar에서 나타내어 DME, F-22는 비교적 강한 친화력을 나타내었다.

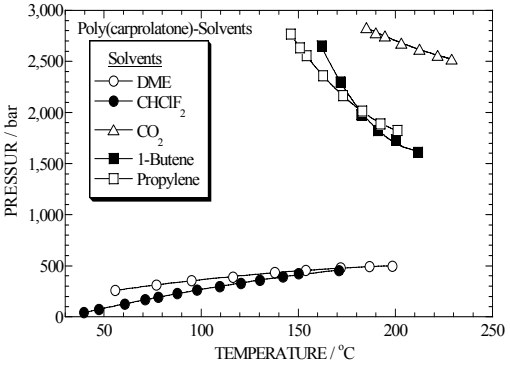

Fig. 3. The cloud-point behavior of Poly(ε-caprolactone) dissolved in five solvent.

Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Poly(ε-caprolactone)-CO_2혼합물에 공용매인 F-22와 DME를 첨가하여 농도변화에 따른 상거동 영향을 알아보기 위해 실험을 수행하였다. Poly(ε-caprolactone)-CO_2-F-22,DME 에서 F-22를 4.9wt% 첨가하였을 때, 온도 140-220℃, 압력 2234-2760 bar에서 용해되었으며, DME는 4.5wt%를 첨가하였을 때, 온도 150-210℃ 압력 2337-2760 bar에서 용해되었고, 14.5wt%를 첨가하였을 때, 온도 58-200℃, 압력 1870-2500 bar에서 용해되었고, 40.4wt%를 첨가하였을 때, 온도 55-190℃ 압력 1163-1184 bar에서 용해되어 구름점의 곡선은 음의 기울기로 증가함을 보였으며, 이는 UCST 영역을 보였다.

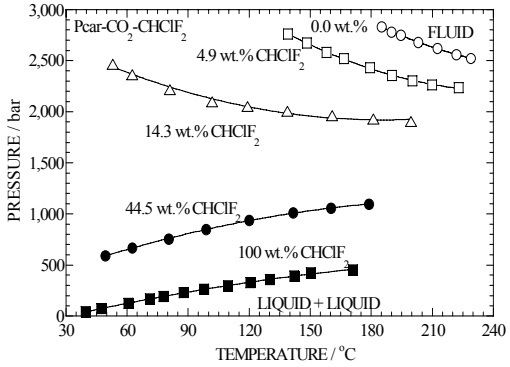

Fig. 4. Experimental cloud-point curves for the PCL-CO_2-F22 system with different F-22 concentration

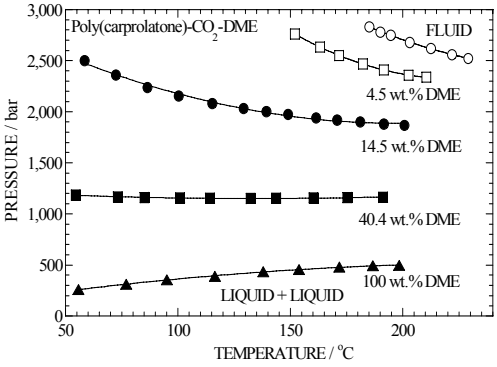

Fig. 5. Experimental cloud-point curves for the PCL-CO_2-DME system with different DME concentration

F-22를 44.5wt%를 첨가하였을 때, 온도 50-180℃ 압력 1100-600 bar 에서 양의 기울기를 가지는 LCST 거동을 나타내었다.
일정량 Poly(ε-caprolactone) 내에 Propylene를 포함한 혼합물에서 공용매인 F-22, DME 의 농도 변화에 따른 압력-온도관계 곡선을 Fig. 6와 Fig. 7에서 나타내었다. 혼합물에 F-22를 8.4wt%, 22.9wt%를 첨가하였을 때, 온도 51-202℃, 압력 1153-2564 bar에서 용해되었으며 DME를 9.5, 21.9, 42.4wt%를 첨가하였을 때에는 온도 50-200℃ 압력 926-2664 bar에서 거의 동일한 경향을 보였으며 구름점의 곡선은 음의 기울기로 증가함을 보였으며, 이는 UCST 영역을 보였다. 또한 혼합물에 F-22를 41.9wt%를 첨가 하였을 때 온도 50-180℃ 압력 876-608 bar에서 양의 기울기를 가지는 LCST거동을 나타내었다.

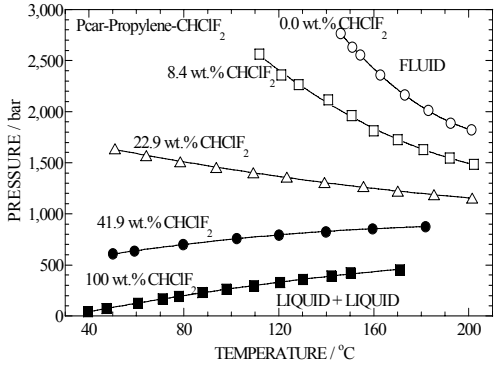

Fig. 6. Experimental cloud-point curves for the PCL-Propylene-F22 system with different F-22 concentration

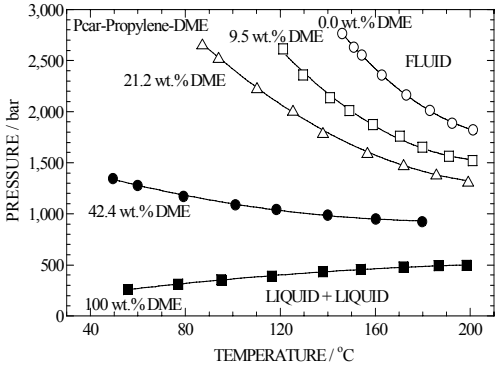

Fig. 7. Experimental cloud-point curves for the PCL-Propylene-DME system with different DME concentration

결론

본 연구에서 variable-volume view cell을 이용한 고압 상평형 장치를 사용하여 생분해성 고분자인 Poly(ε-caprolactone)에 대한 구름점을 측정한 것이다. Poly(ε-caprolactone) - CO_2, Poly(ε-caprolactone)-Propylene, Poly(ε-caprolactone)-1-Butene의 혼합물에 관한 상거동에서 공용매인 F-22, DME를 첨가하여 농도변화에 따른 상거동의 영향을 알아보기 위해 실험을 수행하였고, 공용매로 사용된 F-22, DME는 dipole moment가 큰 극성이 강한 물질로써 생분해성 고분자와 같은 극성이 강한 고분자에 대해 상당히 높은 용해력을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 혼합물에 공용매를 첨가하여 각각 상거동 변화를 측정한 결과 농도를 증가 시키므로 써 용해도 곡선은 음의 기울기(UCST)에서 양의 기울기(LCST)로 변화함을 보였다.

참고문헌

1. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: Fluid Phase Equilibria, 167, 113(2000)
2. Kwak, C. and Byun, H. S.: J. Korean Ind. Eng. Chem.(Korean Version), 10,324(1999)
3. E. Kiran, "Supercritical Fluids", p. 541, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994)
4. Yeo, S. D., Kim, M. S. and Lee, J. S., "Recrystallization of Sulfathiazole and Chlorpropamide using the Supercritical Fluid Anti Solvent Process," J. of Supercritical Fluids, 25, 143-154(2000).
5. Lee, Y. W., "Design of Particles using Supercritical Fluids," HWAHAK KONGHAN, 41(6), 679-688(2003).
6. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, F. O. and Buback, M.: Macromolecules, 29, 1625(1996)
7. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: Fluid Phase Equilibria, 167, 133(2000)