

고압상태의 다양한 용매 내에서 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)의 상거동

김제일, 유기풍, 임종성*

서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울특별시 마포구 신수동 1번지
(2007년 1월 10일 접수; 2007년 3월 4일 채택)

Phase Behavior of Poly(methylmethacrylate) (PMMA) in Various Solvents at High Pressure

Je Il Kim, Ki-Pung Yoo, and Jong Sung Lim*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University
1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received for review January 10, 2007; Revision accepted March 4, 2007)

요 약

본 연구에서는 variable volume view cell이 장착된 상평형 장치를 사용하여 고압 상태의 다양한 용매 내에서 고분자인 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)의 구름점(cloud point)를 측정하였다. 이때 사용된 용매는 chlorodifluoromethane (HCFC-22), dimethylether (DME), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), 1,1-difluoroethane (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) 이었으며, 이들 용매에 CO₂를 첨가한 HCFC-22+CO₂와 DME+CO₂의 이성분계 혼합용매에서 CO₂의 조성 변화가 PMMA의 상거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험 결과 PMMA는 HCFC-22에서는 340K, 5MPa 정도의 가장 낮은 온도 압력 조건에서부터 잘 용해되었으며 DME에서는 300K, 28MPa 정도의 비교적 낮은 온도 압력 범위에서 잘 용해되었으나, 그 밖의 불소화합물인 HFC-143a, HFC-152a, HFC-134a에서는 423.15K, 160MPa의 높은 온도 및 압력 범위에서도 전혀 용해가 일어나지 않았다. 또한, PMMA+HCFC-22 혼합물에 CO₂를 첨가한 PMMA+HCFC-22+CO₂계의 경우는 LCST (lower critical solution temperature)의 상거동을 보였으나 PMMA+DME 혼합물에 CO₂를 첨가한 PMMA+DME+CO₂계의 경우는 UCST (upper critical solution temperature)의 상거동을 보였다. CO₂ 혼합용매 내에서 cloud point 압력은 동일한 온도에서 첨가되는 CO₂의 양에 비례하여 급격히 높아지는 것을 관찰할 수 있었고, 이로부터 PMMA를 SAS (supercritical antisolvent) 법에 의해 미세입자화 할 경우 CO₂가 DME와 HCFC-22에 대한 역용매로 사용될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CO₂의 농도를 변화시킴으로써 PMMA의 cloud point를 자유롭게 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 폴리메틸메타크릴레이트, 구름점, 초임계역용매법, 고압상평형

Abstract—We measured cloud points of Poly(methylmethacrylate) (PMMA) in various solvents using the high-pressure variable volume view cell apparatus. The solvents used for dissolving PMMA were chlorodifluoromethane (HCFC-22), dimethylether (DME), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), 1,1-difluoroethane (HFC-152a) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), and the effect of CO₂ concentration on the phase behavior of PMMA+HCFC-22+CO₂ system and PMMA+DME+CO₂ system was observed. PMMA was dissolved well in HCFC-22 from about 340 K, 5MPa and in DME from about 300 K, 28MPa. However, PMMA was not dissolved at all up to 423.15 K, 160MPa in the other fluorine compound such as HFC-143a, HFC-152a and HFC-134a. PMMA+HCFC-22, PMMA+HCFC-22+CO₂ and PMMA+DME systems exhibit

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail address: limjs@sogang.ac.kr

the lower critical solution temperature (LCST) behavior, however, PMMA+DME+CO₂ system exhibits the upper critical solution temperature (UCST) behavior. In the CO₂ mixture, the cloud point pressure of PMMA was increased dramatically proportional to the amount of CO₂ added, and from this result, it was known that CO₂ could be used as an antisolvent for fabricating PMMA nano-particles. And the cloud point of PMMA could be controlled by changing the concentration of CO₂.

Key words: Poly(methylmethacrylate) (PMMA), Cloud point, Supercritical Antisolvent (SAS), High-pressure phase equilibria

1. 서 론

초임계 유체는 다양한 장점으로 인해 추출, 분리, 분획, 입자제 조와 반응 등 고분자를 이용하는 공정에서 매우 유용한 용매로 사용되어 많은 주목을 받는 유체이다. 초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체의 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성(용해도, entrainer 효과)과 전달물성(점성, 확산계수, 열전도도)뿐만 아니라 용매화 및 분자 clustering 상태를 조절할 수 있다[1]. 유체는 초임계상태에 이르면 밀도변화와 용매 분자의 집단화로 인하여 독특한 성질을 띠게 된다. 용질 주위의 국부 밀도(local density)는 일괄밀도(bulk density)보다 훨씬 높다. 즉 용질 주위의 분자수는 임계 압력 부근에서 상당히 변화한다고 알려져 있다. 일반적으로 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계를 갖고 있기 때문에 액체와 비슷한 밀도를 갖는 초임계 유체도 액체 용매와 마찬가지로 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다. 그래서 초임계 유체를 용매로 사용하면 액체 용매를 사용할 때 문제가 되는 표면 장력에 의해서 일어나는 wetting 문제 같은 것도 일어나지 않는 등 여러 가지 장점을 가지게 된다[2]. 초임계유체 중에서 무독성이며 저렴한 가격뿐만 아니라 낮은 임계 온도를 가지고 있는 초임계 이산화탄소를 이용한 연구가 가장 활발히 이루어지고 있는데, 최근 국내에서 활발히 연구되고 있는 분야 중 하나가 의약품 등의 미세 입자를 제조하는 공정이다. 이 공정은 입자크기가 균일한 분말을 만드는 기술로써 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, 약물전달 시스템(DDS, drug delivery system)등과 같은 분야에 많이 응용이 기대되는 기술이다[3]. 나노입자 제조기술의 대표적인 공정으로 RESS(rapid

expansion of supercritical solution)과 SAS (supercritical antisolvent)등이 있는데 RESS 공정은 나노입자로 만들기를 원하는 용질을 초임계 유체에 용해시킨 후 미세한 노즐을 통하여 급속히 팽창시키는 과정에서 용질이 용해력을 잃고 속출되는 현상을 이용한 것이며, SAS 공정은 입자를 제조할 용질이 초임계유체에 대한 용해도가 매우 낮은 경우에 용질을 적절한 용매에 녹인 후 역용매(antisolvent)인 초임계유체와 혼합하여 용매의 용해력을 급격히 저하시켜 용액 중의 용질을 석출시키는 원리를 이용한 공정이다[4]. 두 공정 모두 공통적으로 요구 되는 것이 용질의 용매에 대한 용해도 데이터다. 용질을 RESS 공정이나 SAS 공정에 적용할 수 있는지의 가능성을 알아보기 위해서 용질-용매, 또는 용질-용매-초임계 유체의 용해도 선도가 필수적이다[5].

본 연구에서는 RESS 나 SAS와 같은 나노입자제조 공정에 유용한 데이터를 제공하기 위해 고분자로서 단일물질이나 copolymer 상태로 약물전달체, 산업용 용품 등으로 널리 사용되고 있는 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)의 용해도를 측정 하였다. 용매로는 chlorodifluoromethane (HCFC-22), dimethyl ether (DME), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), 1,1-difluoroethane (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)와 이들 용매에 CO₂를 첨가한 HCFC-22+CO₂와 DME+CO₂가 사용되었다. 용해도 측정은 variable volume view cell을 이용하여 cloud point 압력의 측정으로 수행되었다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

PMMA는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. PMMA의 분자량 (120,000, 350,000, 996,000)은 공급처에서 제공한 값으로 고유 점성도 (intrinsic viscosity)로부터 얻어진 평균분

Table 1. Physical properties of solvents used in this study [6]

Solvent	Chemical formula	M.W.	Tc/K	Pc/MPa	Dipole moments
Dimethylether (DME)	CH ₃ OCH ₃	46.06	400.00	5.24	1.3
Chlorodifluoromethane (HCFC-22)	CHClF ₂	84.46	369.30	4.97	1.4
Carbon dioxide (CO ₂)	CO ₂	44.01	304.18	7.38	0
1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)	C ₂ H ₃ F ₃	84.04	346.04	3.78	2.3
1,1-Difluoroethane (HFC-152a)	C ₂ H ₄ F ₂	66.05	386.41	4.52	2.3
1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)	C ₂ H ₂ F ₄	102.04	374.21	4.06	2.1

자량이다. 실험에 사용된 용매는 Aldrich Chem. Co.의 제품인 순도 99.99 %의 DME, 덕양 가스(주) 제품인 순도 99.99%의 CO₂, 그리고 Du-pont사 제품인 순도 99.99 %의 HCFC-22, HFC-143a, HFC-152a, HFC-134a가 사용되었다. 이들 용매들은 쌍극자모멘트(dipole moment)가 크고 극성이 강한 물질로 극성이 강한 고분자에 대해 상당히 높은 용해력을 가지고 있을 것으로 예상되며, 기존의 유기용매와 달리 독성이 매우 작은 물질들이다. 여러 가지 용매의 물성은 Table 1에 수록하였다.

2-2 용해도 측정장치

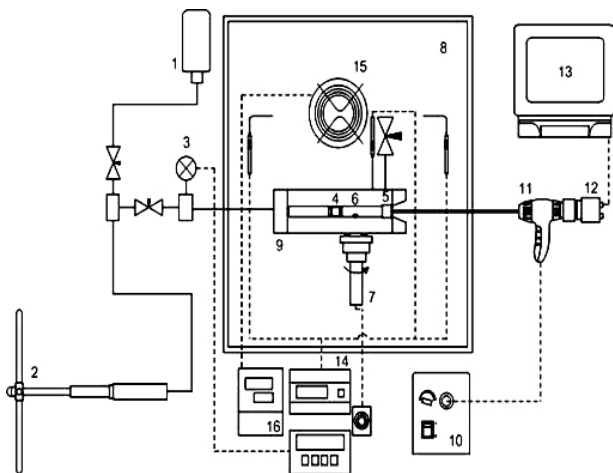
용해도를 측정하기 위해서 사용된 실험 장치는 Figure 1에 나타내었다. 본 장치는 정지법(static method)를 사용하는 장치로써 온도범위 296.15-423.15 K까지, 압력범위 0.1-200 MPa까지 측정이 가능하다. 평형셀로는 variable volume view cell을 사용하였으며, 셀 내부에 피스톤을 설치하여 계의 부피를 자유롭게 조절함으로써 압력을 조절할 수 있도록 하였다.

셀 내부의 부피는 압력 발생기(High-Pressure Equipment Co., 376-30 model)를 이용하여 셀 내부에 위치한 피스톤을 이동시킴으로써 감소 혹은 증가되며 이로써 셀의 압력을 하강 혹은 상승 시키는 역할을 한다. 셀의 내부를 육안으로 관찰하기 위해 cold light source (Olympus Co.)를 이용하여 cell 내부로 조명을 비춘 후, borescope (Olympus Co. model R080-044-000-50)와 모니터에 연결된 CCD 카메라 (Watec Co., model WAT-202B)를 이용하여 셀에 부착된 사파이어 창을 통하여 관찰한다. 그리고 셀의 밀봉을 위하여 바이톤(viton) 재질의 O-ring을 사용하였다. 셀 내에 주입되어 있는 PMMA와 여러 가지 용매들은 내부의 마그네틱 바(magnetic bar)를 교반해 줌으로써 혼합되며, 교반속도는 외부의 교반기를 통해 조

절된다. 셀의 온도는 ±0.5 K 범위에서 유지되는 강제 순환식 온도조절 장치가 부착된 공기 항온조에 의해 이루어지고, 반응기 내의 온도는 K-type의 thermocouple에 의해 측정되며 디지털 지시계(OMEGA Co.)에 의해서 나타난다. 온도계는 한국표준과학 연구원(KRISS)에 의해서 보정되었으며 ±0.1 K 이내의 불확도를 지니고 있다. 셀 내부 압력은 압력센서 (SENSOTEC Model THE/1108-04 TJG)에 의해 측정되고, 디지털 지시계에 의해 나타난다. 압력계는 ±0.1 MPa (전체 측정 가능 범위의 0.05 %) 이내의 불확도를 지니고 있다.

2-3. 용해도 측정과정

본 연구는 variable volume view cell 을 이용하여 일정한 온도에서 단일상과 2상 영역간의 상 경계(phase boundary)인 cloud point를 찾는 것으로써 실험방법은 다음과 같다. 먼저 variable volume view cell에 사파이어 창을 설치한 후 PMMA를 정량하여 셀 내부에 주입하고, 마그네틱 바를 함께 넣어준다. 그런 다음 셀을 완전히 밀봉시킨 후 공기 항온조 내부에 설치한다. 셀 내부에 존재하는 공기를 제거하기 위하여 주입하고자 하는 용매를 이용하여 0.3 MPa 이하의 낮은 압력(0.4 MPa 이상에서는 고분자의 일부가 용매에 녹을 수 있다)으로 퍼지 시킨다. 이러한 정화(Purging) 과정을 최소한 3회 정도 반복하여 셀 내부에 존재하는 공기와 불순물을 완전히 제거한다. 이때, 고분자가 함께 방출되지 않도록 용매의 주입과 배기를 매우 천천히 해주어야 한다. Purging 과정이 끝나면 용매를 셀 내부에 주입한다(혼합 용매의 경우에는 순수용매와 CO₂가 일정한 비율로 되도록 주입하여야 한다). 이때, 용매와 고분자의 총 무게가 약 10g이 되도록 조절한다. Cloud point를 측정하기 위해 사파이어 창을 통하여 borescope로 관찰하는데, 셀 내부의 부피를 조절하여 압력을 조절하기 때문에 압력을 가감을 하는 동안 피스톤의 위치가 셀 내부 밝기와 상변화 관찰에 가장 잘 맞는 위치에 놓이게 해주어야 한다. 공기 항온조를 이용하여 셀 내부 온도가 평형 상태가 될 때까지 온도를 맞추어 준다. 이와 동시에 마그네틱 바를 이용하여 고분자가 용매에 용해되도록 용액을 혼합한다. 약 5-10분 정도 교반하면 셀 내부 고분자는 용매에 완전히 용해되어 사라지고 투명한 단일상이 되며, 압력발생기(pressure generator)를 사용하여 피스톤을 후진시켜 셀 내부의 용액이 흐려질 때까지 압력을 감소시킨다. 이와 같이 계속 감압을 하면 셀 내부가 완전히 불투명한 상태가 되어 내부의 피스톤과 마그네틱 바의 모습이 관찰되지 않을 정도로 어두운 상태에 도달하게 되는데, 이 지점을 주어진 온도에서의 'cloud point'라 하며, 이때의 압력과 온도를 측정한다. 한 온도에서 측정을 마치면, 셀의 온도를 변화시킨 후 위와 같은 과정으로 실험을 반복한다.



1. Water for pressuring 2. Pressure generator 3. Pressure gauge 4. Piston 5. Sapphire window. 6. Magnetic bar 7. Stirrer 8. Air bath 9. Variable-volume cell 10. Light source 11. Borescope 12. Camera 13. Monitor 14. Temperature gauge 15. Heater 16. Heater controller

Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

3. 결과 및 고찰

다양한 분자량의 PMMA (M.W. = 120000, 350000, 996000)를 용해시키기 위하여 용매로써 각각 HCFC-22, DME, HFC-143a, HFC-152a, HFC-134a 등을 사용하였으며, cloud point

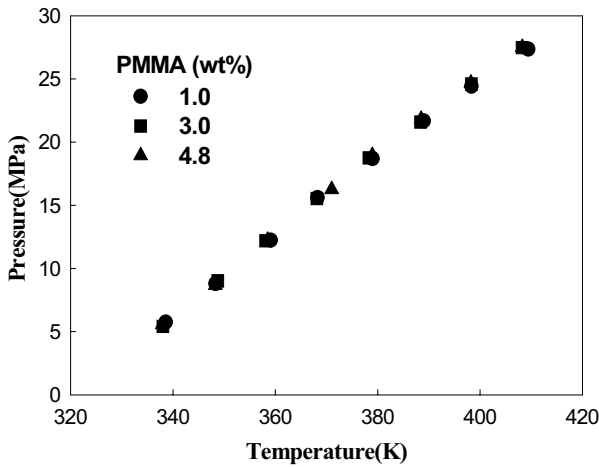


Figure 2. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 120,000) in HCFC-22.

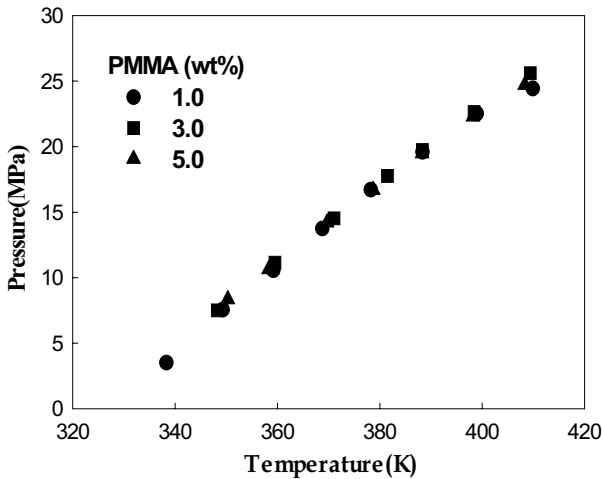


Figure 3. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 350,000) in HCFC-22.

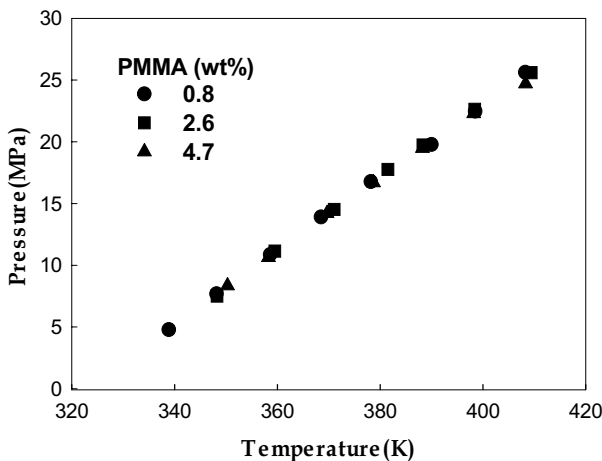


Figure 4. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 996,000) in HCFC-22.

를 측정하여 이들 용매 내에서 PMMA의 상거동을 살펴보았다.

실험 결과 본 연구에서 사용한 용매 중 HCFC-22를 사용하였을 경우가 가장 낮은 압력범위인 5 MPa 정도 이상의 압력에서부터 PMMA가 용해되어 cloud point가 관찰되기 시작하였으며, DME를 용매로 사용한 경우에는 약 28 MPa 이상의 압력범위에서부터 cloud point가 나타나기 시작하였다. 그리고 그 밖의 불소화합물인 HFC-143a, HFC-152a, HFC-134a를 사용한 경우에는 최대 423.15 K와 160 MPa의 고온과 고압 조건에서도 PMMA가 전혀 용해되지 않았으며, 이로부터 사용한 용매 중 PMMA에 대해 가장 좋은 용매는 HCFC-22임을 알 수 있었다.

Figure 2부터 Figure 4까지는 각각 분자량이 120000, 350000, 996000인 PMMA에 HCFC-22를 용매로 사용하여 cloud point를 측정된 결과이고, Figure 5부터 Figure 7까지는 DME를 용매로 사용하여 cloud point를 측정된 결과이다. 각 경우 용질로 사용된 PMMA의 농도는 약 1~5 wt%로 다양화시켜 실험 하였다. Figure 2에서부터 Figure 7까지의 결과에서 볼 수 있듯이 모든 경우 온도가 증가하면 cloud point 압력이 증가하는 LCST(Lower Critical Solution Temperature) 형태의 상거동을 보이고 있으며, 용매로써 HCFC-22를 사용한 경우에는 PMMA의 농도변화에 관계없이 거의 동일한 cloud point를 보이고 있는 반면에, DME를 용매로 사용한 경우에는 PMMA의 농도가 증가할수록 cloud point 압력이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 여러 번의 반복실험을 통해서도 같은 결과를 보였는데, 이는 DME에 비해 HCFC-22는 PMMA에 대해 강한 용해능력을 가지고 있어 1~5 wt% 정도까지의 농도 변화에 대해서는 거의 영향을 받지 않은 것으로 생각한다. Figure 8과 Figure 9는 분자량 120,000인 PMMA를 용질로, HCFC-22와 DME를 용매로 사용하였을 경우 첨가되는 CO₂의 농도 변화에 따른 cloud point 변화를 관찰하기 위한 실험 결과인데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 PMMA+HCFC-22계와 PMMA+DME계에 CO₂를 첨가하면 CO₂의 농도가 증가함에 따라 cloud point가 급격히 증가함을 알 수 있

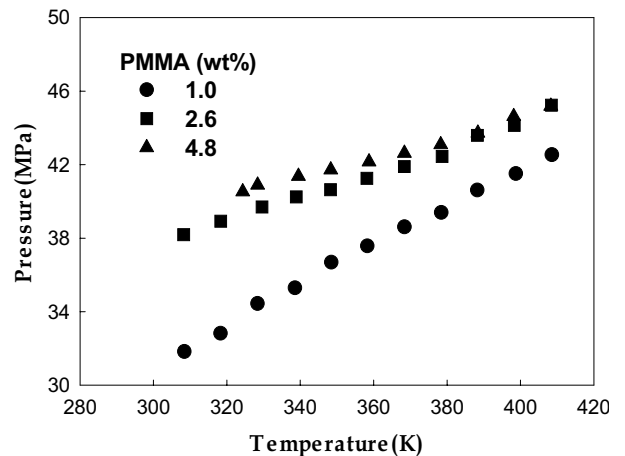


Figure 5. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 120,000) in DME.

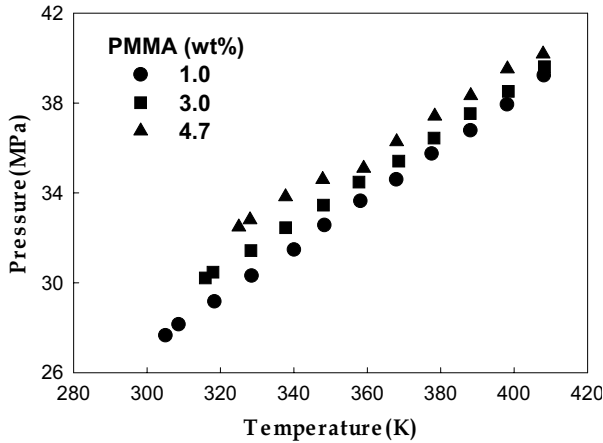


Figure 6. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 350,000) in DME.

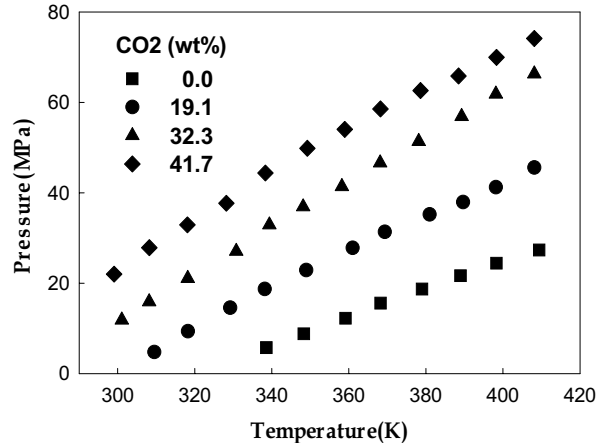


Figure 8. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W.=120,000) in HCFC-22+CO₂ mixture. (CO₂ wt% is polymer free basis)

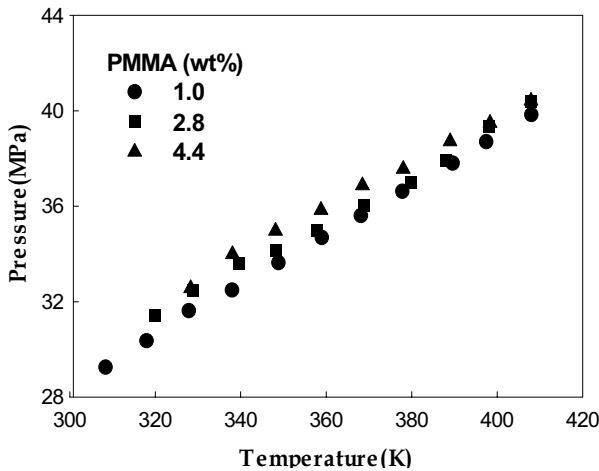


Figure 7. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 996,000) in DME.

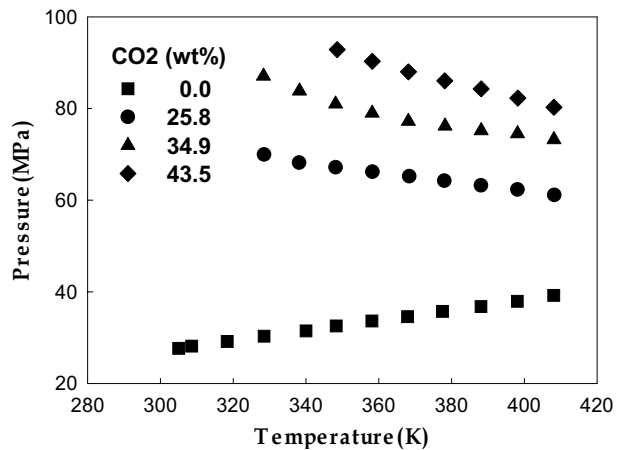


Figure 9. P-T isopleths of cloud points of PMMA (M.W. = 120,000) in DME + CO₂ mixture. (CO₂ wt% is polymer free basis)

다. 이로부터 PMMA의 미세입자를 제조하는 공정으로 SAS 공정을 이용할 경우 용매로는 HCFC-22를 사용하고 역용매로 CO₂를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었으며, 또한 CO₂의 농도를 변화시킴으로써 PMMA의 cloud point를 자유롭게 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다. PMMA+HCFC-22+CO₂계의 경우는 앞의 모든 경우와 마찬가지로 온도가 증가할수록 cloud point 압력이 증가하는 LCST 형태의 상거동을 보였으나, PMMA+DME+CO₂계의 경우는 순수한 PMMA+DME계의 경우와는 다르게 온도가 증가할수록 압력이 감소하는 UCST 형태의 상거동을 보였다.

4. 결 론

용해도 측정은 variable volume view cell type의 정지형 장치를 사용하였으며 다양한 용매 내에서 PMMA의 고압상거동을 측정하였다. 사용된 용매는 HCFC-22, DME, HFC-143a,

HFC-152a, HFC-134a이었으며, 이들 용매 중 HCFC-22와 DME에 양을 변화시켜가면서 CO₂를 첨가하여 CO₂의 조성 변화에 따른 PMMA의 용해도에 미치는 영향을 살펴보았다. PMMA는 순수한 HCFC-22, DME 내에서 잘 용해되었으며, 순수 HCFC-22, DME 용매와 HFC-22+CO₂ 혼합용매 내에서 모두 LCST의 상거동을 보였으나, DME + CO₂ 혼합용매 내에서는 UCST 상거동을 보였다. CO₂ 혼합용매 내에서 두 물질의 cloud point 압력은 동일한 온도에서 첨가되는 CO₂ 양에 비례하여 급격히 높아지는 것을 관찰할 수 있었고, 이로부터 SAS 방법을 이용하여 PMMA의 미세입자를 제조할 경우 CO₂가 역용매로 사용될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 용매 중 불소화합물인 HFC-143a, HFC-152a, HFC-134a에 대해서는 압력 160 MPa, 온도 423.15 K까지 PMMA가 용해되지 않는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부/ 에너지 관리공단 프로젝트형 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 본 연구는 서강대학교 특별연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., *Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1994.
2. Lim, J. S., Yoon, C. H., Park, J. Y., Lee, Y.-W. and Yoo, K.-P., "Cloud points of Poly (L-lactide) in HCFC-22, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-152a, HFC-227ea, Dimethyl Ether (DME), and HCFC-22 + CO₂ in the Supercritical State", *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1622-1627 (2004).
3. Kook, Y., M., Lee, B. C., Lim, J. S. and Lee, Y.-W., "Phase Behavior of Biodegradable Polymers in Dimethyl Ether and Dimethyl Ether + Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1344-1348 (2001).
4. Kim, M. Y., Lee, Y.-W., Byun, H.-S. and Lim, J. S., "Recrystallization of Poly (L-lactic acid) into Submicrometer particles in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3388-3392 (2006)
5. Park, J.-Y., Lee, C. H., Yoo, K.-P. and Lim, J. S., "The Effect of Adding Organic Solvents on the Phase Behavior in Water/surfactant/scCO₂ Microemulsion in Supercritical State", *Key Eng. Mater.*, **277-279**, 886-892 (2005).
6. M. O. McLinden, S. A. Klein, E. W. Lemmon and A. P. Peskin, *Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database, REFPROP V.6.01*, NIST, 1998.