

피발산비닐의 용액중합을 이용한 수용성 교대배열 폴리비닐알코올의 제조

염정현, 지병철, 류원석*
경북대학교 염색공학과, *영남대학교 섬유패션학부

Preparation of Water-Soluble Syndiotactic Poly(vinyl Alcohol) Using Solution Polymerization of Vinyl Pivalate

Jeong Hyun Yeum, Byung Chul Ji, and Won Seok Lyoo*

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, Korea
*School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

1. 서론

폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)은 폴리아세트산비닐(poly(vinyl acetate), PVAc)이나 폴리피발산비닐(poly(vinyl pivalate), VPi)과 같은 에스테르계 고분자의 가수분해(비누화)에 의해 제조되는 완전 선형의 결정성 고분자이다^{1, 4}. 이와 같은 이유로 PVA의 분자량과 분자량 분포 및 교대배열 다이애드(S-diad)기의 함량은 전구체 고분자의 중합 단계에서 크게 영향받는다. 따라서 PVA의 분자변수를 효과적으로 제어하기 위해서는 아세트산비닐(vinyl acetate, VAc)이나 피발산비닐(vinyl pivalate, VPi)과 같은 단량체의 중합 변수의 정밀한 조절이 요구된다.

일반적으로 많이 사용되는 PVA의 전구체는 PVAc이다. 그러나 PVAc는 측쇄의 입체 장애효과에 의한 제한으로 무질서한 입체구조를 갖는 혼성배열 PVA로 전환된다. 따라서 충분한 입체장애효과를 갖는 별키한 측쇄기를 도입한 단량체의 효율적인 중합과 이의 비누화를 통해서 규칙적인 입체구조를 갖는 교대배열 PVA를 제조하기 위한 연구가 계속되어 왔으며, 입체적인 부피감이 큰 측쇄 피발로일기를 갖는 VPi가 빈번히 사용되어오고 있다^{5, 10}.

PVA는 몇 안되는 생체 적합성 합성고분자 중의 하나로, 최근 들어 우수한 질형성능을 이용한 약물전달시스템 등에 고교대배열 PVA를 이용하려는 연구가 집중되고 있으나, 고분자량 고교대배열 PVA는 분자구조의 치밀함으로 인하여 물에는 녹지 않고 극성용매인 디메틸설폭사이드(DMSO)에 녹기 때문에 의료용 고분자로서의 응용에 제약을 받고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 분자량을 조절하기 위하여 연쇄이동상수가 높을 것으로 예상되는 용매인 테트라히드로푸란(THF)을 중합 용매로 채택하여 다양한 중합조건에서의 VPi의 용액중합을 통해 PVPi를 제조하고 비누화함으로써 수용성 고교대배열 PVA를 제조하고 이의 특성을 해석하였다.

2. 실험

2.1. VPi의 용액중합

THF와 VPi를 300ml 용량의 3구 플라스크에 넣고 수분이 제거된 질소 기류하에서 교반하여 반응액 중의 산소와 수분을 제거한 뒤, 정량의 개시제를 첨가하고 중합온도까지 반응계의 온도를 올린 뒤 소정 시간 중합하였다. 얻어진 PVPi를 메탄올과 아세톤에 침전과 용해를 반복하여 잔류 미반응물들을 제거하고, 이를 진공하 50℃에서 하루동안 건조하였다. Table 1에 중합조건을 예시하였다.

2.2 PVPi의 비누화

PVPi 2g과 THF 200ml를 500ml 용량의 4구 플라스크에 넣고 수분이 제거된 질소 기류하에서 교반하면서 반응계의 온도를 비누화 온도인 60℃까지 상승시키고 수산화칼륨/메탄올 수용액을 첨가하여 20분간 반응시켰다. 결과물은 용기에서 분리하여 파쇄한 후 메탄올로 수차례 여과하여 잔존물과 부반응물을 제거한 뒤, 진공하 60℃에서 하루동안 건조하였다.

2.3 PVPi와 PVA의 분자량 측정

PVPi는 아세톤에 녹여 0.2-0.5%(w/v)로 용액의 농도를 변화시키면서 Ubbelohde점성도계를 사용하여 25℃에서 측정한 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점성도는 Mark-Houwink식에 의해 수평균 중합도로 환산되었다.

PVA의 경우, 완전 용해의 어려움과 용매 자체의 불안정성 때문에 직접적인 점성도 측정에 의해서는 결정할 수 없다. 따라서 PVA의 수평균중합도는 PVA를 아세틸화시켜 얻은 PVAc의 수평균 중합도를 구하고 이를 PVA의 수평균중합도로 하였다.

2.4 핵자기공명(¹H-NMR)분석

PVA의 비누화도와 입체규칙성을 확인하기 위하여 ¹H-NMR 분석을 시행한다. 소량의 PVA를 DMSO에 완전히 녹인 뒤 NMR을 이용하여 NMR 스펙트럼을 얻었다. 1.1ppm의 피크로부터 잔존하는 피발로일기의 함량을 조사하여 비누화도를 계산하였고, 4.7, 4.5, 그리고 4.3ppm에 나타나는 트리아드 피크로부터 S-diad기 함량(%)을 계산하였다.

2.5 시차주사열분석(DSC)

DSC를 이용하여 분자변수에 따른 PVA의 결정용융온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

VPi의 THF계 용액중합에 있어서 결과물인 PVA의 분자변수에 영향을 미치는 대표적인 인자로는 중합온도, 용매의 함량, 그리고 개시제의 농도를 들 수 있다. 개시제 농도와 단량체/용매의 값이 각각 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}_{\text{VPi}}$ 와 9/1(v/v)로 고정된 경우, 중합온도에 따른 PVPi와 PVA의 수평균 중합도와 PVA의 S-diad기 함량(%)의 변화를 각각 Figure 1 및 2에 보였다. Figure 1로부터 중합온도가 30℃에서 50℃로 증가함에 따라 PVPi의 수평균 중합도는 1700에서 1400으로 감소하는 반면, PVA의 경우에는 600의 거의 일정한 값을 보임

이 확인되었다. 이로부터 중합온도가 증가하면 주로 가지의 생성에 의한 성장반응이 주도적으로 이루어짐을 알 수 있다. 또한 모든 온도 영역에서 공히 550에서 620의 상대적으로 낮은 수평균중합도를 갖는 PVA가 얻어짐을 확인할 수 있는데, 이는 THF에 의한 연쇄이동이 가지화 반응보다는 주로 활성 라디칼의 단량체나 개시제 전이에 의한 정지반응을 주로 하고 있음을 예측할 수 있게 해준다. 또한 S-diad기의 함량(%)도 중합온도가 높아짐에 따라 66.2%에서 62%의 값으로 낮아짐을 Figure 2로부터 확인할 수 있다. 그러나 이들 값은 기존의 DMSO나 삼차부틸알코올계의 VPi 용액중합에 의해서 60% 정도의 값이 얻어지는 것을 고려하면 상당히 높은 수준의 것으로, THF가 피발로일기의 물리적인 입체장애 효과를 강화시켜주는 역할을 한다는 것을 예측할 수 있다.

Figure 3과 4는 각각 중합온도와 단량체/용매의 비율 각각 40℃와 9/1(v/v)로 고정하였을 때, 개시제 농도에 따른 PVPi 및 PVA의 수평균중합도와 PVA의 S-diad기 함량(%)을 나타낸 것이다. 개시제 농도가 증가함에 따라 PVPi의 수평균중합도는 1600에서 1400으로 감소하고 있지만, PVA의 경우에는 580의 일정한 값을 유지함을 Figure 3으로부터 확인할 수 있다. 이로부터 중합에 앞서 고찰한 온도의 증가나 개시제 농도의 증가와 같은 중합조건 변화는 연쇄의 성장반응보다는 PVPi의 가지생성반응을 주도적으로 발생시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한 Figure 4로부터 PVA의 S-diad기 함량(%)은 개시제 농도에 관계없이 거의 일정한 값(63%)을 보이고 있음이 확인되었다.

4. 참고문헌

1. F. L. Marten, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"(H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Ed.), Vol. 17, pp. 167-180 and p. 188, John Wiley and Sons, New York, 1985.
2. K. Toyoshima, "Polyvinyl Alcohol"(C. A. Finch, Ed.), pp. 339-388, John Wiley and Sons, New York, 1973.
3. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers"(M. Lewin, Ed.), pp. 3-9 and pp. 361-386, Marcel Dekker, New York, 1985.
4. M. Masuda, "Polyvinyl Alcohol-Development"(C. A. Finch, Ed.), pp. 403-422 and p. 711, John Wiley and Sons, New York, 1991.
5. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37(14)**, 3121 (1996).
6. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **35**, 55 (1997).
7. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polymer Journal*, **30(5)**, 424 (1998).
8. W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31(13)**, 4253 (1998).
9. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
10. T. Yamamoto, S. Yoda, H. Takase, T. Saso, O. Sangen, R. Fukae, M. Kamachi, and T. Sato, *Polym. J.*, **23**, 185 (1991).

Table 1. Polymerization conditions of vinyl pivalate

Polymerization temperature (°C)			Initiator concentration (mol/mol _{VPI})		V _{VIS} /V _{THE}	
30	40	50	1x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁴	9/1	7/3
			5x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³	5/5	

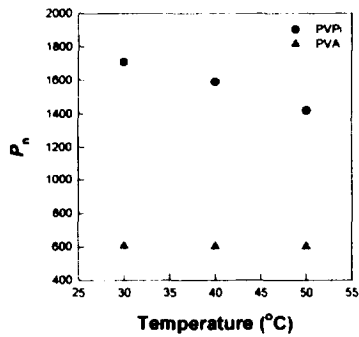


Figure 1. Plots of number-average degrees of polymerization (P_n) of PVPi and resulting PVA vs. polymerization temperatures (ADMVN concentration = 5×10^{-4} mol/mol_{VPI}, V_{VIS}/V_{THE} = 9/1)

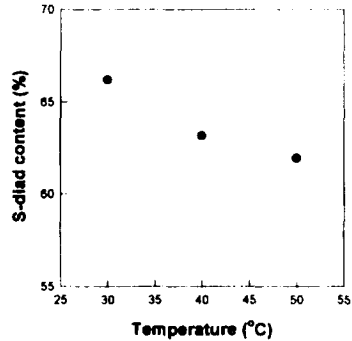


Figure 2. S-diad content with polymerization temperature (ADMVN concentration = 5×10^{-4} mol/mol_{VPI}, V_{VIS}/V_{THE} = 9/1).

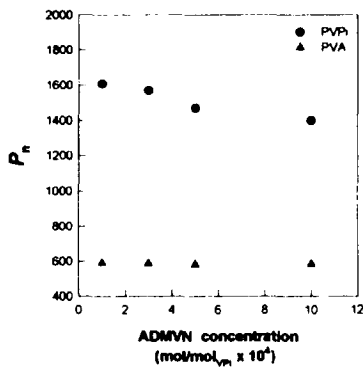


Figure 3. Plots of number-average degrees of polymerization (P_n) of PVPi and resulting PVA vs. ADMVN concentrations (polymerization temperature = 40 °C, V_{VIS}/V_{THE} = 9/1).

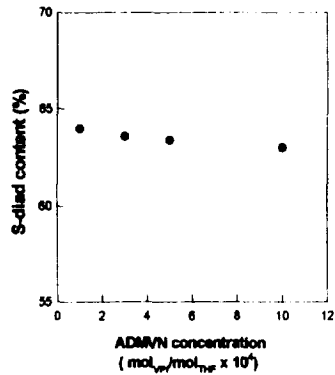


Figure 4. S-diad content with ADMVN concentration (polymerization temperature = 40 °C, V_{VIS}/V_{THE} = 9/1).