

폴리비닐알코올의 합성 및 유변학적 성질 연구

이정걸, 김경이*, 이향애, 김남희
성신여자대학교 화학과
서일대학 식품가공과*

Synthesis and Rheological properties of Poly(vinyl alcohol)

J. K. Lee, K. Y. Kim*, H. A. Lee, N. H. Kim
Dept. of Chemistry, Sung-shin Women's Univ.
Dept. of Food Manufacturing process, Seo-il college*

서론

본 연구에서는 AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile)을 개시제로 PVA 수지 제조에 있어 가장 일반적으로 사용되는 VAc를 벌크 중합하여 PVAc로 전환시킨 후 비누화를 위해 첨가되는 NaOH의 농도를 달리하여 PVA를 합성하고 합성된 PVA의 물리적, 유변학적, 그리고 열적 성질 측정을 통하여 PVA 합성 시 검화 반응에 첨가되는 NaOH 농도가 미치는 영향을 조사하였다.

이론

PVA는 1940년대에 연구가 시작된 이래로 우수한 선형성, 평평한 zig-zag conformation, 고결정성, pH 13.5 이상에서도 견디는 우수한 내알칼리성, 우수한 접착성 등의 특성 때문에 고강도, 고탄성률 PVA 섬유 생산이 가능하여 시멘트, 콘크리트, 플라스틱 등의 보강재, 석면 대체재료, 타이어 등의 산업용 물질로서 크게 각광을 받고 있다¹⁾. PVA 수지 제조에 있어 단량체로 생각할 수 있는 vinyl alcohol(VA)은 호변이성질체인 아세트알데하이드와 분리하여 농축하기가 불가능하기 때문에 vinyl acetate(VAc), vinyl pivalate(VPi), vinyl trifluoroacetate(VTFA) 등과 같은 vinyl ester 계 고분자의 비누화 반응에 의해 제조된다²⁾. VPi, VTFA 등과 같은 단량체는 우수한 교대배열성을 갖는 PVA를 제조하는데 주로 이용되지만 가격이 비싸고 비누화에 어려움이 있는 반면에 VAc는 낮은 가격과 용이한 비누화로 인해 가장 일반적으로 사용되고 있으나 높은 중합열로 인한 급격한 연쇄이동 반응에 기인하는 가지 생성 반응 때문에 선형성이 우수한 고분자량의 PVA를 효과적으로 얻을 수 없다는 문제점이 있다³⁾. 이와 같은 중합열을 제어하면서 VAc를 이용한 고분자량의 PVA를 제조하고자 하는 연구들이 현재 많이 이루어지고 있다^{4),5)}.

실험

1. 시약의 정제

PVA의 전구체인 PVAc를 제조하기 위해서 단량체로 사용되는 VAc(Junsei Chemical Co., Ltd., 99.5%)는 50 wt%의 아황산 수소나트륨 수용액으로 세척한 후 감압 증류에 의해 정제하였고, 개시제인 AIBN(Junsei Chemical Co., Ltd., 98.0%)은 메탄올에 용해한 후 재결정하여 사용하였으며 그 외 메탄올, 수산화나트륨, 아세톤, 헥산 등은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. PVA 합성

250 ml의 3구 플라스크에 VAc를 넣고 교반하면서 실온에서 충분한 시간 동안 질소를 주입시켜 반응 용기 안의 산소를 완전히 제거한 후 온도를 60 °C의 중합 온도까지 올려 개시제인 AIBN을 넣고 질소 기류 하에서 5시간 동안 중합을 하

였다. 이렇게 해서 얻어진 중합물을 헥산과 아세톤을 사용하여 침전과 용해 과정을 2회 반복하여 남아있는 단량체를 제거하고 진공 하 60 °C에서 24시간 동안 건조시켜 PVAc를 제조하였다. 제조된 PVAc 2 g을 메탄올 100 ml에 완전히 용해시킨 후 온도를 5~10 °C로 낮추어 교반하면서 2.5 N, 5.0 N, 7.5 N, 10.0 N-NaOH 수용액 2.5 ml를 서서히 떨어뜨려 검화 반응을 진행시켰다. PVAc의 완전한 검화를 위해서 온도를 다시 25 °C로 올린 후 5시간 동안 교반하면서 반응을 시켰다. PVAc의 검화 반응으로 얻어진 PVA 생성물을 감압 여과한 후 메탄올로 3~4회에 걸쳐 철저히 세척하여 생성된 초산나트륨 등의 부산물을 완전히 제거하고 진공 하 50 °C에서 24시간 동안 건조하여 PVA를 제조하였다.

결과 및 토론

1. 물리적 특성 측정

Table 1과 Fig. 1은 NaOH의 농도를 달리하여 합성된 PVA의 GPC(Gel Permeation Chromatography, waters, U.S.A) 측정 결과로 다분산도는 2.1에서 2.3 정도의 비교적 유사한 값을 가졌으나 NaOH의 농도가 증가할수록 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 2.5 N-NaOH를 첨가하였을 때보다 10 N-NaOH를 첨가하였을 때 균일계 형성이 촉진되어 가지가 적은 선형 분자가 형성된다고 볼 수 있으며 M_w 값으로부터 10 N-NaOH로 처리한 PVA가 보다 낮은 농도의 NaOH로 처리한 PVA보다 더욱 뾰족한 분자 형성이 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

Table 2와 Fig. 2는 NMR(Nuclear Magnetic Resonance, Gemini Varian-200 [200MHz] spectrometer, U.S.A) 측정 결과로 제조된 PVA는 혼성배열 트리아드 함유량이 약 50 %인 전형적인 혼성배열 구조를 가짐을 알 수 있었으며 다이애드, 즉 동일배열 (m)과 교대배열 (r)을 계산한 결과 교대배열을 약 49.7~56.6 %를 함유하였다. 10 N-NaOH로 처리한 PVA에서 교대배열이 가장 높게 나타났으며 이로부터 입체 규칙성의 정도도 높은 것을 예상할 수 있었다. 이는 앞서 GPC 측정 시 나타난 다분산도의 결과와도 일치하는 것으로 NaOH의 농도가 10 N일 때가 입체 규칙성이 가장 높으며 선형에 가까운 분자를 형성함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 NaOH의 농도를 달리하여 합성한 PVA의 FT-IR(Perkin-Elmer, U.S.A) 스펙트럼으로 Aldrich에서 시판 중인 PVA 시료도 측정하였는데 모두 유사한 결과를 나타내었다. 시판 중인 시약은 가수분해 정도에 있어 차이가 있는데 하나는 가수분해 정도가 98~99 %였고 다른 하나는 87~89 %였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 FT-IR에서 관찰되는 에스테르기의 피크는 약간씩 차이가 있는데 가수분해가 많이 될수록 에스테르기의 피크가 작아졌으며 NaOH의 농도를 다르게 하여 합성한 PVA의 경우 첨가된 NaOH의 농도가 적을수록 피크가 커져 이로부터 10 N-NaOH로 처리한 PVA 경우 가수분해가 촉진되었다는 사실을 알 수 있었다.

2. 유변학적 특성 측정

PVA 수용액의 유변학적 특성을 알아보기 위해 Brookfield viscometer (Brookfield Engineering Lab. Inc German)를 이용하여 전단속도 변화에 따른 전단응력의 변화를 측정하였다. 전단속도에 대한 전단응력의 변화를 나타낸 Fig. 4의 Casson plot으로부터 20% PVA 수용액은 전단박화 (shear thinning) 거동 및 non-Newtonian 흐름을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. PVA 용액의 전단응력과 온도변화에 따른 점성도 변화를 알아본 결과 합성된 PVA의 점성도가 전단속도가 증가함에 따라 증가하였고 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 각 PVA의 활성화 에너지 값을 알아보기 위하여 $1/T(\times 10^3)$ 에 대해 $\ln \eta$ 의 변화를 구하여 결

과를 Fig. 5에 도시하였으며 그 기울기로부터 구한 활성화 에너지 값과 Casson plot의 기울기와 절편으로부터 얻어진 점도지수(K_c) 및 항복응력(τ_y) 값을 Table 3에 나타내었다. 항복응력은 결합세기를 의미하며 항복응력이 클수록 결합세기가 강하므로 10 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우가 비교적 강한 수소결합으로 이루어졌다는 것을 알 수 있었는데 이것은 활성화 에너지의 경향과도 일치하였다.

3. PVA의 열적 성질 측정

NaOH의 농도를 달리하여 합성한 PVA의 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Perkin-Elmer Co., DSC 7-1022 series) 흡열곡선을 Fig. 7에, 그 자료는 Table 4에 나타내었다. 2.5 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우를 제외하고는 T_p 가 214 °C로 거의 일정하였으며 ΔH 는 NaOH의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과 역시 수소결합에 의한 것으로 10 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우 2.5 N-NaOH로 처리한 PVA의 경우보다 수소결합이 더욱 많이 형성되었다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. H. Staudinger, and W. Stark, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **60**, 1782 (1927)
2. W. Cooper, and G. Vauchan, J. Polym. Sci.: Part A, **1**, 1509 (1963)
3. T. Yamamoto, S. Yoda, H. Takase, T. Saso, O. Sengen, R. Fukae, M. Kamachi, and T. Sato, Polym. J., **23**, 185 (1991)
4. R. Fukae, K. Kawakami, T. Yamamoto, and M. Kamachi, Polym. J., **27**, 1257 (1995)
5. T. Yamamoto, R. Fukae, T. Saso, O. Sengen, T. Sato, and Y. Fukunishi, Polym. J., **24**, 115 (1992)

Table 1. Molecular weight of PVA by GPC

첨가한 NaOH 농도(N)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_v (g/mol)	M_z (g/mol)	Polydispersity
10.0	1657	5038	11555	22810	2.1177
7.5	1657	4798	10504	20594	2.1339
5.0	1611	4726	10084	19386	2.1895
2.5	2299	4724	10005	19071	2.2937

Table 2. Effect of NaOH concentration on the tacticity of PVA

NaOH의 농도 (N)	Tacticity (%)				
	Triads			Diads	
	I (mm)	H (mr)	S (rr)	I (m)	S (r)
10.0	17.6	51.6	30.8	43.4	56.6
7.5	18.2	51.4	30.4	43.9	56.1
5.0	20.1	51.2	28.7	45.7	54.3
2.5	24.8	51.0	24.2	50.3	49.7

Table 3. Activation energy values, K_c , and τ_y of PVA samples

NaOH 농도 (N)	E_a ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	K_c	τ_y
10.0	10.98	0.5865	1.3941
7.5	9.52	0.5145	1.1435
5.0	8.21	0.3901	1.0893

Table 4. Thermal characteristics of PVA by DSC

NaOH 농도 (N)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
10.0	214.91	43.92
7.5	213.58	30.83
5.0	214.08	28.40
2.5	216.97	27.84

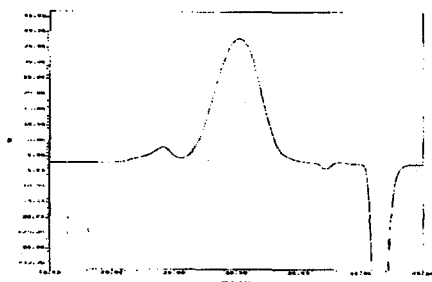


Fig. 1. GPC chromatogram of PVA

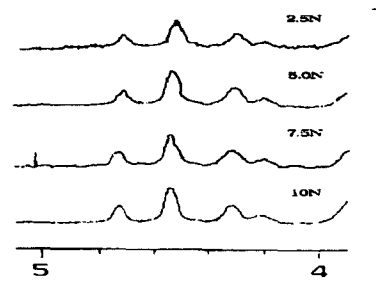


Fig. 2. Effect of NaOH concentration on the tacticity of PVA by ¹H-NMR spectrum

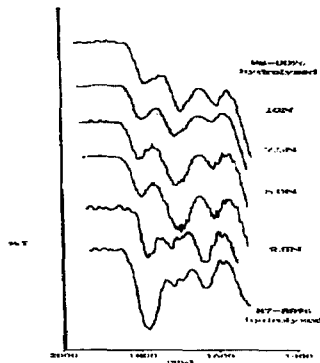


Fig. 3. FT-IR spectra of PVA with different concentration of NaOH

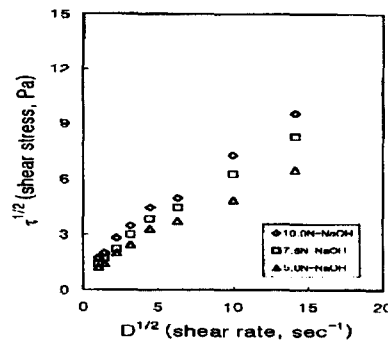


Fig. 4. Casson plot of 20% PVA/w solution with different concentration of NaOH at 20°C

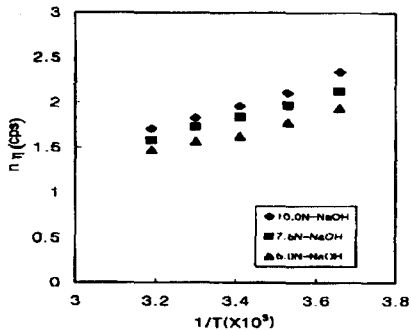


Fig. 5. Temperature dependence of apparent viscosity of 20% PVA/w solutions with different concentration of NaOH at 200 sec⁻¹

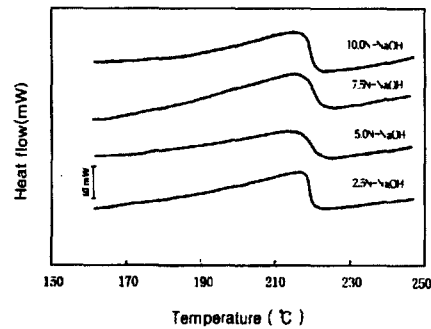


Fig. 6. DSC thermogram of PVA with different concentration of NaOH