

교대배열 폴리비닐 알코올/디메틸 설펍사이드 용액의 유변학적 특성

송승이, 성윤정*, 김병철
한양대학교 응용화학공학부
삼성제일모직*

Rheological characterization of syndiotactic PVA solution in DMSO

Song Ie Song, Yun Jeoung Seoung*, and Byoung Chul Kim
Division of Applied Chemical Engineering, Hanyang University
Samsung Cheil Industries*

Introduction

Poly(vinyl alcohol) (PVA)는 일반적으로 poly(vinyl acetate) (PVAc)와 poly(vinyl pivalate) (PVPi)와 같은 poly(vinyl ester) precursor의 검화과정으로 제조되며, PVA는 분자간, 분자 내에 수소결합을 형성하는 하이드록시기를 지닌 semicrystalline의 합성 고분자이다[1]. 일반적으로 비닐계 고분자의 경우 가지 사슬의 stereoregularity에 따라 isotactic, syndiotactic, atactic으로 나누어 구분하는데 이것은 tacticity에 따라 물성이 다르게 나타나기 때문이다. 예를 들면 isotactic propylene의 경우 rigid plastic의 특성을 보이는 반면 atactic의 경우 flexible waxlike의 특성을 보인다. PVA 역시 비닐계의 고분자로서 Syndiotactic diad 함량이 53%~54% 이상일 경우 syndiotactic PVA (s-PVA)로 구분된다[2]. 보고된 바에 의하면 PVA의 경우 stereoregularity 뿐만 아니라 PVA의 검화도 (DS) 또한 PVA의 물성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이것은 기본적으로 검화되지 않은 잔가지가 PVA 사슬 거동에 입체 장애를 일으키며 잔가지의 구조로 인하여 PVA 사슬의 수소결합 정도에도 영향을 주기 때문이다[3]. 본 연구에서는 s-PVA의 검화된 정도에 따라 나타나는 유변학적 물성을 고찰했다.

Experimental

검화도가 다른 s-PVA는 50 °C에서 5시간동안 교반하여 합성하였으며, 이 때 단량체는 vinyl pivalate사용하였으며 개시제는 AIBN을 사용하였다. 개시제의 농도는 VPi 1mol 당 1×10^{-4} mol로 하였다. 중합된 PVPi 3g을 THF 300ml에 녹인 후 적당량의 KOH수용액을 첨가하여 50 °C에서 5시간 동안 교반하여 비누화된 반응물을 얻었다. 얻은 반응물을 메탄올로 수차례 수세하여 노란색의 마이크로피브릴

PVA 섬유를 얻어냈다. 고분자의 분자량을 측정하기 위해 합성된 PVA는 다음과 같은 조건으로 아세틸화시켰다. PVA 1g, pyridine 2ml, acetic acid 20ml를 삼구 플라스크에 혼합하여 100 °C에서 반응시켰다. 이때 반응은 질소 분위기 하에서 100 시간 이루어졌다[4].

PVPi의 수평균 분자량은 식(1)을 이용해 구했으며, PVA의 수평균 중합도는 PVA를 PVAc로 아세틸화한 다음 이의 수평균 중합도를 식(2)로부터 계산하여 구했다[5].

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [\text{Mn}]^{0.77} \quad (\text{in acetone at } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [\text{Pn}]^{0.62} \quad (\text{in benzene at } 30 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (2)$$

단, $[\eta]$ 는 고유점도, Mn은 PVPi의 수평균 분자량 및 Pn은 PVAc의 수평균 중합도이다.

PVA의 s-diad 함량과 검화도는 Varian사의 Sun Unity 300을 사용하여 ^1H 핵자기공명분광분석스펙트럼으로부터 구하였다. Mark-Houwink 식에 의해서 s-PVA의 중합도 1500, NMR 스펙트럼으로부터 s-diad 함량은 61%, 그리고 검화도는 각각 99%, 97%, 93%로 측정되었다. 용매로는 Dimethyl sulfoxide(DMSO)를 사용하였으며 농도는 10g/dl로 하였다. s-PVA/DMSO용액의 유변학적 물성을 측정하기 위하여 Advanced Rheometric Expansion System (ARES, Rheometric Scientific. Co)를 사용하였다. 이때 50 mm parallel plate를 사용하였으며 plate gap은 1 mm, strain 10%, frequency sweep으로 온도 30 °C에서 측정하였다.

Results and Discussion

Figure 1은 검화도에 따른 s-PVA 용액의 동적점도(η')를 진동수(ω)따라 나타낸 것이다. 진동수가 증가함에 따라 검화도 99%의 s-PVA 용액은 구조적 붕괴현상으로 인한 빙감거동을 보이고 있으며, 검화도 97%와 93%의 s-PVA 용액에 비해서 power-law index 값이 작게 나타난다. 97%검화도의 s-PVA 용액은 불균일계 상의 비뉴토니안 거동을 보이고 있으며 93% 검화도의 s-PVA 용액은 뉴토니안과 유사한 경향의 거동을 보이는 것으로 나타난다.

진동수에 대한 s-PVA 용액의 탄성 거동을 Figure 2에 나타내었다. 검화도가 증가함에 따라 s-PVA는 유변학적으로 더욱 불균일계 상을 나타내고 있으며 이것은 액정고분자와 유사한 현상이다. 검화도 99% s-PVA의 경우 Figure 1에서 빙감거동현상을 보이며 Figure 2에서는 낮은 전단하에서도 높은 탄성값을 나타내었다. 이것은 검화도 99% s-PVA가 용액 내에서 수소결합에 의한 가구조를 형성하고 있기 때문으로 추정된다.

Figure 3은 s-PVA/DMSO 용액의 Cole-Cole plot이다. 검화도 99%의 s-PVA의 경우 가구조에 의한 피브릴 현상이 관찰된다. 반면, 검화도가 가장 낮은 93%

s-PVA의 경우 97% s-PVA보다 기울기가 2에 근접하게 나타나는 것으로 보아 93% 검화도의 s-PVA용액계가 보다 균일한 계를 형성하는 것으로 보여진다. 이는 Figure 2에서도 관찰되었으며, 검화도 증가에 따른 용액이 불균일계를 형성하고 있음을 보여주고 있다.

진동수에 따른 s-PVA/DMSO 용액의 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 Figure 4에 나타내었다. 손실탄젠트 값은 용액계에서 고분자 거동의 고체특성과 유체특성의 정도를 정량적으로 나타내는 것으로서 손실탄젠트 값이 1에서는 sol-gel transition이 나타나는 gelation point라 한다. Figure 4에서 진동수가 증가함에 따라 검화도 99%의 s-PVA는 gelation point 보다 낮은 영역에서 손실 탄젠트가 나타나며 이는 DMSO 용액 내에서 형성된 s-PVA 가구조가 펼쳐지면서 한 방향으로 배향된 것으로 사료된다. 또한 이는 자발적으로 나타나는 피브릴 현상으로 사료되며[6], 이는 Figure 3의 Cole-Cole plot에서도 예측할 수 있는 현상이다. 반면, 93%검화도의 s-PVA 용액은 gelation point 보다 높은 영역에서 손실탄젠트가 나타난다. 즉 s-PVA의 검화도가 감소함에 따라 유체특성이 강해지는 것으로 보여진다. 반면 검화도 97%의 PVA 경우, 유체 특성에서 고체 특성으로 전환되는 sol-gel transition 이 나타난다.

Figure 5는 진동수에 따른 s-PVA의 손실탄성율을 Casson plot을 사용하여 나타내었다. 검화도 93% s-PVA의 경우 무시할만한 작은 yield stress를 나타낸 반면, 97%와 99%의 경우 검화도가 증가함에 따라 yield stress가 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 Figure 2에서도 나타났듯이 검화도가 증가함에 따라 더 많은 가구조가 형성되어 고분자 사슬이 더 견고해지기 때문으로 추정된다. 또한 이는 진동수에 따른 완화시간의 변화를 나타내는 Figure 6에서도 볼 수 있다. 검화도가 증가함에 따라 완화시간은 길게 나타난다. 이것은 검화도가 증가할수록 하이드록시기의 수소결합이 많아져 시료의 겔보기 분자량이 커지기 때문으로 사료된다.

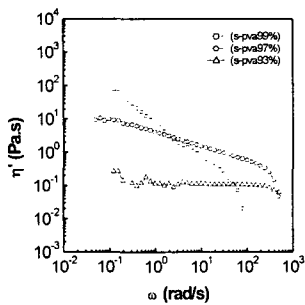


Figure 1. Dynamic viscosity(η') curve for s-PVA solution in DMSO at 30 °C with frequency(ω)

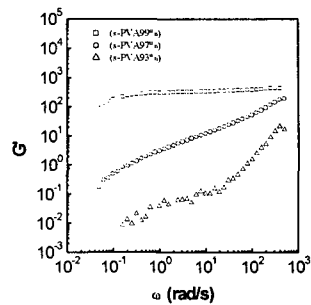


Figure 2. Storage modulus(G') curve for s-PVA solution in DMSO at 30 °C with frequency(ω).

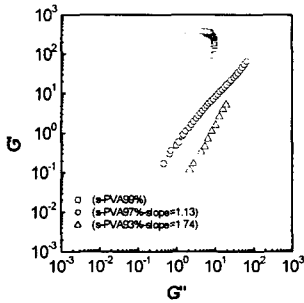


Figure 3. Cole-Cole plot for s-PVA solution in DMSO at 30 °C frequency(ω)

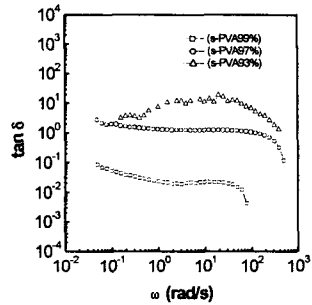


Figure 4. Loss tangent($\tan\delta$) curve for s-PVA solution in DMSO at 30 °C with frequency(ω)

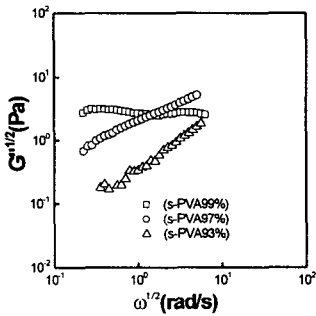


Figure 5. Casson plot for s-PVA solution in DMSO at 30 °C.

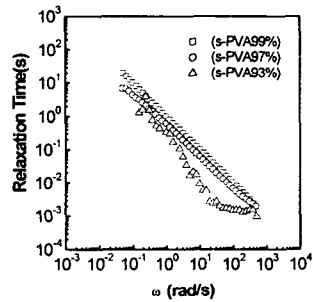


Figure 6. Relaxation time(s) curve for s-PVA solution in DMSO at 30 °C with frequency(ω)

References

- 1) R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry," Allyn and Bacon, Inc., Boston, MA, 1973, p261.
- 2) Lyoo, W. S.; Ha, W. S. *Polymer* **1996**, *37*, 3121.
- 3) Lyoo, W. S, Kim, B. C, Blackwell J. *Macromolecule* **2001**, *34*, 3982
- 4) T. Yamamura, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polymer. J.* **1990**, *22*, 567
- 5) N. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954)
- 6) Lyoo, W. S.; Kim B. C.; Ha, W. S. *Polymer J.* **1998**, *30*, 424)