

맞춤형 겔 형성성 고분자 제조를 위한 정밀 합성

설지강, 웅티레탄, 김경식, 노석균, 류원석*

경북 경산시 대동 214-1, 영남대학교 디스플레이화학공학부, 영남대학교 섬유패션학부*

Precision Polymerization of Vinyl Monomers as the Precursor of Poly(vinyl alcohol) for the Preparation of Gel Forming Materials

Zhigang Zue, Nguyen Thi Le Thanh, Kyounghshik Kim, Seok Kyun Noh, Won Seok Lyoo*

School of Display and Chemical Engineering, 214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbuk, 712-749, Korea

*School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

1. 서론

폴리비닐알코올은 대표적인 친수성 고분자이며 동시에 겔형성성 물질이다. 최근 생체친화성 겔물질에 관한 관심이 증가하면서 생체 친화적이면서 겔을 형성할 수 있는 물질인 폴리비닐알코올과 이로부터 형성된 겔 물질에 대한 연구가 주목을 받고 있다. 많은 연구에도 불구하고 폴리비닐알코올의 분자변수인 분자량, 입체규칙성, 분자량 분포 등의 특성이 이로부터 생성되는 겔물질의 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구는 상대적으로 미진하다. 왜냐하면 이러한 연구를 위해서는 폴리비닐알코올 분자량, 입체구조 및 분자량 분포에 따라 합성할 수 있는 기술의 확립이 전제가 되어야 하지만 현실에서 아직 폴리비닐알코올의 합성을 통해 분자량, 분자량분포, 입체규칙성을 완전하게 조절하지는 못하고 있기 때문이다.

이에 본 연구는 조절된 폴리비닐알코올을 합성하는 기술을 개발하고 이를 활용하여 제조된 폴리비닐알코올의 분자변수가 폴리비닐알코올의 겔 형성 및 겔 특성에 미치는 영향을 조사하기 위한 것을 궁극적인 목적으로 수행되고 있다. 이를 위하여 메탈로센 중합과 ATRP 등의 정밀중합 기술을 응용하여 구조가 제어된 폴리비닐알코올을 합성하는 연구를 수행하고 있으며 본 발표에서는 몇 가지 예비적인 연구결과를 정리할 계획이다.

2. 결과 및 고찰

폴리비닐알코올(PVA)의 분자량이 겔의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 중합도 1700과 4000의 두 가지 물질을 사용하였다. 겔 형성을 위하여 전자빔을 사용하였으며 조사선량을 30, 50, 70, 100kGy로 변화시키면서 실험을 진행하였다. 결과로서 생성된 겔물질의 인장강도를 측정한 결과 중합도 4000에서 70kGy의 조사를 하였을 때에 가장 강한 강도(9.4MPa)를 나타내었으며 중합도 1700에서 30kGy의 조사량에서 가장 낮은 강도인 2.7MPa를 보였다. 반면 신장률은 중합도 4000 PVA를 사용하여 30kGy의 강도로 전자빔을 쬐었을 때에 1252%를 나타내어 가장 컸으며, 중합도 1700 PVA에서 100kGy로 조사하였을 때에 498%의 신장률이 가장 낮은 것이었다. 이는 폴리비닐알코올의 분자량이 변화할수록 이로부터 생성된 겔 물질의 물성은 매우 다양하게 변화함을 보여주는 결과이다. 이러한 결과를 활용하여 분자량이 다른 폴리비닐알코올로부터 동일한 강도와 물성을 가진 겔 물질을 제조하여 이들의 응용분야에서의 차이점을 연구하여 최적의 분자량과 겔 특성과의 상관관계를 확립시키는 연구를 진행하고 있다.

입체규칙성의 조절이나 분자량을 조절하는 폴리비닐알코올의 제조는 매우 중요한 연구과제이다. 최근 교대배열 폴리비닐알코올과 동일배열 폴리비닐알코올의 합성이 알려졌으나 라디칼 중합에 의한 입

체규칙성 조절이므로 입체규칙성의 수준에 한계가 있는 것이 사실이다. 또한 ATRP에 의한 폴리비닐 아세테이트의 합성에 의한 폴리비닐알코올의 제조도 알려지고 있으나 합성된 물질의 분자량이 매우 낮아 실질적인 응용성은 거의 없다고 볼 수 있다. 따라서 폴리비닐알코올의 조절된 기술에 의한 제조는 매우 중요하지만 어려운 부분으로 남아 있는 현실이다. 고분자 물질의 정밀중합 기술로서 최근 메탈로센화합물에 의한 중합과 조절된 라디칼 중합 기술이 많은 주목을 받고 있으나 공히 비닐아세테이트의 중합에는 원천적인 한계점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이를 극복하기 위하여 비닐에테르의 중합을 이용하여 폴리비닐알코올의 분자변수 조절을 시도하고 있다.

교대배열 폴리스티렌의 제조촉매로 알려진 half-titanocene 화합물을 이용하여 isobutylvinylether (IBVE)를 여러 가지 조건에서 중합시켰다. 중합 촉매의 특성이 중합에 미치는 효과를 연구하기 위하여 본 연구실에서 합성한 다양한 구조를 가진 다른 몇 가지의 화합물을 사용하였으며, 그 한 예를 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Effect of temperature on the polymerization of IBVE with the dinuclear half-titanocene $[CpTiCl_3]_2[(CH_2)_3]_2$.^a

T ^b	t (h)	Yeild (%)	Mn	PDI	A ^c
-10 °C	2	28.229	45880	1.83	113
	4	31.944	85722	1.82	64
	5	58.854	117391	1.81	94
	7	77.292	129505	1.81	88
-30 °C	1.25	trace			
	3.5	12.326	36233	2.07	28
	6.25	51.563	224061	1.79	66
	8.25	62.639	226256	1.78	61

a. Polymerization condition: $[IBVE]/[Ti]=8000$; $[MAO]/[Ti]=100$; Solvent= CH_2Cl_2

b. T=Polymerization temperature (°C)

c. A=Activity (kgPolymer/mol·cat·hr)

폴리스티렌의 입체규칙성에 탁월한 촉매를 사용하여 IBVE를 중합한 결과 다음과 같은 특징이 나타났다. IBVE가 전자주개 원자인 산소를 함유하고 있음에도 불구하고 중합은 다양한 조건에서 모든 촉매에서 매우 활발하게 진행되었다. 일반적으로 헤테로 원자를 가진 비닐화합물은 전이금속화합물 중합 촉매로는 중합이 잘 되지 않는다는 사실로 평가한다면 이러한 결과는 이례적이라 할 수 있다. 두 번째로는 중합 온도에 따라 반응이 민감하게 다르게 진행되었다. 특히 낮은 온도에서의 중합은 반응의 전환율이 증가함에 따라 완전하지는 않지만 분자량이 증가하는 리빙중합의 성향을 보여주고 있다. 이는 매우 흥미 있는 결과이며 지속적인 연구가 진행되고 있다. 생성된 고분자의 분자량은 수만에서 수십만에 이르러 고분자량을 가진 물질의 제조가 가능함을 보여주었다. 고분자량을 가진 poly(IBVE)의 제조는 이를 응용하여 폴리비닐알코올을 제조함을 감안하였을 때에 매우 중요한 특징이 될 것이다. 또한 생성된 물질의 분자량 분포는 1.5-1.8 정도로 좁게 나타났으며, 이 역시 조절된 특성을 가진 폴리비닐알코올의 제조에 잘 응용될 수 있을 것으로 보인다. 한 가지 안타까운 점은 본 촉매가 교대배열 폴리스티렌의 제조에 우수한 특징을 보임에도 불구하고 이로부터 제조된 poly(IBVE)는 강한 교대배열 특성을 나타내지 않았다는 점이다. 제조된 고분자의 ¹³C NMR 분석 결과 교대배열 특징은 동일배열의 비율을 약간 상회하는 수분에 머물렀다.

3. 결론

겔물질을 생성하고 생체적합성을 가진 물질인 폴리비닐알코올의 특성이 겔의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 중합도 1700과 4000을 가진 폴리비닐알코올을 사용하여 겔을 제조하고 물성을 조사하였다. 그 결과 폴리비닐알코올의 분자량이 겔물질의 강도, 신장률 그리고 융점 등에 영향을 미침을 확인 하였다. 폴리비닐알코올의 입체규칙성이 겔물질에 미치는 효과를 조사하기 위하여 메탈로센을 이용하여 IBVE를 중합시켰다. 중합 결과 본 연구에 사용된 메탈로센 화합물은 poly(IBVE)의 제조에 우수한 활성을 나타내었다. 특히 낮은 온도에서는 리빙중합의 특성이 나타났으며, 이로 인해 좁은 분자량 분포를 가진 고분자 물질이 생성되었다. 생성된 고분자 물질의 핵자기공명분석 결과 특이한 입체규칙성은 관찰되지 않았다. 이러한 특성들은 메탈로센을 이용한 폴리비닐알코올의 제조가 충분한 가치가 있음을 보여주는 것으로서 평가하며 향후의 지속적인 연구가 기대된다.

4. 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었음.