

단분산성 폴리비닐알코올 나노입자 제조[II]

불균일계 표면 비누화에 의한 단분산성 폴리비닐알코올 나노입자의 제조 및 특성해석

이가현, 이세근*, 이성준*, 도석주*, 김참*, 김호영*, 최진현

경북대학교 천연섬유학과, *대구경북과학기술연구원

Preparation of Monodisperse Poly(vinyl alcohol) Nanospheres[II]

Preparation and Characterization Monodisperse Poly(vinyl alcohol) Nanospheres by heterogeneous surface saponification

Ga Hyun Lee, Se Geun Lee*, Sung Jun Lee*, Seok Joo Doh*,

Cham Kim*, Hoyoung Kim* and Jin Hyun Choi*,

Department of Nature Fiber Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea

*Daegu Gyungbok Institute of Science & Technology, Daegu, Korea

1. 서론

1980년대 후반에서 1990년대 까지 수화겔 입자에 관한 연구는 고분자 재료를 마이크로 크기로 입자화하고 표면 및 내부를 화학적으로 개질함으로써 색전술[1], 효소고정화, 약물전달등의 분야에 응용되어 왔다. 2000년대에 진입하면서 나노기술의 발달과 더불어 수용성 고분자를 이용한 나노크기의 입자 제조 및 응용에 관한 연구가 진행되고 있으며 외부자극에 감응하는 고분자를 사용한 수화겔 입자에 관한 연구가 활기를 띠기 시작했다.

수화겔 입자는 emulsification, coacervation, 그리고 spray-drying 등의 물리적 방법 및 현탁중합, 분산중합, 및 유화중합과 같은 불균일계 중합법에 의해 제조된다. 수용성 단량체 또는 중합체의 수용액을 유기용매에 분산시키고 중합, 가교, 확산 등의 방법으로 고화하여 수화겔 입자를 제조한다. 그러나 사용된 유기분산매의 제거가 용이하지 않으며 잔존 용매가 바이오메디컬 등 특정 응용분야에 있어 문제를 야기하기도 한다. 이에 반하여 아세트산비닐(vinyl acetate, VAc)과 같은 비닐에스테르를 현탁중합하여 마이크로 크기의 입자를 제조하고 이를 수계에서 표면가수분해하여 폴리비닐알코올 수화겔 미세구를 제조하는 방법이 보고되고 있으나 서브마이크로 크기의 수화겔 입자를 제조하는 방법에 관한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는, 분산중합법으로 제조된 단분산성 폴리비닐아세트산비닐(poly(vinyl acetate), PVAc) 나노입자 용액을 직접 불균일계 비누화하여 균일한 크기 분포의 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA) 나노 입자를 제조하였다.

2. 실험

2.1. 아세트산비닐(vinyl acetate, VAc)의 분산중합

일정한 교반속도 및 질소기류 하에서 분산안정제를 컨테서가 장착된 250 ml 플라스크에서 증류수(60 ml)에 용해시킨 후 VAc (10 ml) 와 에탄올 (30 ml)를 투입하였다. 60 °C의 온도에서 상기 반응용매를 관찰한 결과 투명하고 균일한 용액이 형성되는 것을 확인하고 이에 AIBN을 투입하여 중합을 실시하였다. 중합이 종료된 후 원심분리기를 이용하여 PVAc 입자를 분리하여 동결건조기로 2일간 건조하였다.

2.2. PVAc 나노입자 분산용액의 불균일계 비누화

콘덴서가 장착된 2구 100 ml 용량의 플라스크에 50 ml PVAc 나노입자 분산용액을 가하고 자석교반기를 사용하여 교반하면서 일정량의 40 wt.% NaOH 수용액과 에탄올을 서서히 투입한다. 2시간동안 반응한 후 dialysis tube를 이용하여 반응용액을 여과한 후 동결 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

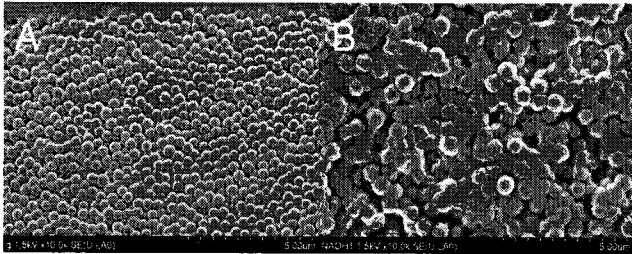


Figure 1. SEM image of PVAc nanospheres(A) and PVA nanospheres(B)

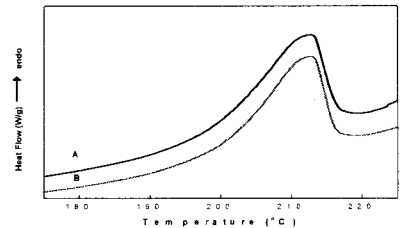


Figure 2. DSC thermograms of PVAs obtained by NaOH solution of 1 ml: A, 5 ml ethanol (DS= 56%); B, ethanol of 10 ml (DS= 62%)

일반적인 표면비누화 반응에서 물에 대하여 불용성인 PVAc 입자의 불균일계 표면비누화 반응은 알칼리 수용액상에서 현탁된 상태로 진행되므로 입자의 표면에서 반응이 국한된다. 따라서 입자의 크기가 균일하며 투입 시 질량을 동일하게 한다면 비누화 반응 속도는 입자의 표면에 비례하며 결과적으로 동일한 반응조건일지라도 입자의 직경에 따라 비누화도는 다른 값을 가진다. 따라서 초기 불균일계 표면비누화 속도는 입자직경에 반비례함을 즉, 입자가 작을수록 비누화 반응 속도는 빠름을 알 수 있다[2]. 본 연구에서는 분산중합을 통하여 600 nm 크기의 균일한 PVAc 미세구를 제조하였고, 이러한 이유로, 현탁중합에 의해 제조된 미세구에 비해 크기가 매우 작으며 결과적으로 동일 질량일 때 표면적은 넓은 값을 가지게 된다. 따라서 기존의 불균일계 반응에 비해 반응속도가 매우 빠를 것이며 낮은 농도의 알칼리 촉매에 의해 가수분해가 진행될 것이다. 따라서 분산중합을 통해 얻어진 PVAc 나노입자 분산용액에 직접 소량의 알칼리 수용액과 유기용매만을 투입함으로써 용이하게 분산성이 우수한 PVA 나노입자를 제조 할 수 있다.

그림 1에서 A는 PVAc 입자 그리고 B는 그를 비누화하여 얻어진 입자의 주사전자현경(SEM) 사진이다. 불균일계 표면비누화 반응 후에도 균일한 구형을 유지하고 있음을 보인다. 또한 반응조건에 따라 다양한 비누화도(DS)를 갖는 입자를 제조할 수 있었으며 시차주사열량계(DSC)로 결정용융온도(그림 2)를 측정된 결과 비누화도에 관계없이 210 °C 부근의 값을 나타내는 것으로부터 상기 제조된 시료 표면은 PVA로 전환되었음을 알 수 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 대구경북과학기술연구원 기관고유사업비로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

1. D. Horák, M. Metalová, F. vec, J. Drobník and J. KálalM. BorovikaA. A. Adamyan and O. S. VoronkovaK. Z. Gumargalieva, *Biomaterials*, 1987, 8, 142-145.
2. S. G. Lee, J. P. Kim, W. S. Lyoo, J. W. Kwak, S. K. Noh, C. S. Park, J. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 95, 1539-1548.