

피발산비닐의 저온 현탁중합에 의한 고고대배열 초고분자량 폴리비닐알코올의 고효율 제조

류원석, 박찬식

영남대학교 섬유패션학부

Preparation of Syndiotacticity-Rich Ultrahigh Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) with High Yield Using Low Temperature Suspension Polymerization of Vinyl Pivalate

Won Seok Lyoo and Chan Sik Park

School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

1. 서론

폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol), PVA)은 의류 및 산업용 섬유, 막, 약물전달, 암세포 피사용 색전제등에 널리 사용되고 있다[1,2]. 이런 PVA와 같은 비닐계 고분자는 분자량 이외에도 입체규칙성에 따라 그 물리적 성질이 변화하는데 그 입체규칙성에 따라 혼성배열, 동일배열 및 교대배열 고분자로 분류할 수 있다. PVA는 일반적으로 55% 이상의 교대배열 다이애드기 함량을 가질 때 교대배열 PVA라고 불린다. 교대배열 PVA는 강한 분자간 수소 결합력이 존재하기 때문에 제조한 막이나 섬유는 우수한 물성을 보유한다[3-6]. 따라서 별키한 촉매를 가지고 있는 삼플루오르화아세트산비닐이나 피발산비닐 (vinyl pivalate, VPi)을 단량체로 선정하여, 교대배열 PVA를 합성한 다수의 연구 결과가 보고되어 있다.

일반적으로, VPi 벌크중합에서 초고분자량 폴리피발산비닐 (poly(vinyl pivalate), PVPi)이 얻어질수는 있지만, 그의 매우 높은 분자량에 기인한 반응중의 고점성도를 조절하기가 매우 어렵다. 그러므로, 벌크중합을 이용하여 초고분자량 PVPi를 높은 전환률로 제조하는 것은 거의 불가능하다. 중합열과 점성도를 감소시켜 중합수율을 높이기 위하여 용액중합이 시도되었다. 상대적으로 벌크중합보다 높은 전환률을 가지는 초고분자량 PVPi의 제조가 가능하지만 80% 이상의 전환률을 가지는 초고분자량 PVPi를 선형적으로 얻어내는 것은 불가능하다. 현탁중합의 중합기구는 기본적으로 벌크중합과 유사하지만 중합시 물을 사용하여 중합열을 최소화할 수 있고, 또한 점성도 상승이 거의 일어나지 않으므로 고고대배열 초고분자량 PVA의 전구체인 PVPi를 높은 전환률을 가지는 동시에 초고분자량으로 제조하는 것이 가능하다[7,8].

이 연구에서는 교대배열 초고분자량 PVA의 전구체인 PVPi를 높은 전환률을 가지면서 초고분자량으로 제조하기 위하여 현탁중합을 이용하였고, VPi의 현탁중합시 중요한 여러 가지 조건들 중 분자량을 높이기 위하여 저온 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴 (2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), ADMVN)을 사용하여 저온에서 중합하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

VPi는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압하에서 증류하여 사용하였고 개시제인 ADMVN은 메탄올로 재결정하여 사용하였으며 물은 전체 실험 과정에서 탈 이온수를 사용하였다. 현탁제인 PVA (비누화도: 88% 및 수평균 분자량: 127,000, Aldrich 사)는 시판품을 그대로 사용하였고, 그 밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

2.2 VPi의 현탁중합

실린더형 3구 플라스크에 증류수와 현탁제를 넣고 적절한 온도에서 앵커형 테프론 교반기가 부착된 교반봉을 이용하여 교반하면서 현탁제를 완전히 녹인 후 상온으로 냉각시켜 피로갈롤-알칼리수용액 트랩 및 드라이어라이트 트랩을 통과시켜 산소와 수분을 제거한 질소를 2시간 동안 통과시킨 뒤 VPi를 넣고 2시간 동안 산소를 제거한다. 온도를 올린 후 ADMVN을 넣고 질소 기류하에서 다양한 교반속도로 소정 시간 동안 중합한 뒤 반응액을 1일간 냉장보관하여 원형입자상의 중합체를 얻었다. 이를 유리 필터로 여과하고 여과물을 증류수로 수 차례 세척과 여과를 반복하여 잔류 단량체와 현탁제를 제거한 뒤 진공하 60 °C에서 1일간 건조하였다.

2.3 분석방법

2.3.1 전환률의 측정

VPi의 PVPi로의 전환률은 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{전환률(\%)} = \frac{\text{생성된 고분자의 무게 (g)}}{\text{사용 단량체의 무게 (g)}} \times 100 \quad (1)$$

2.3.2 점성도법에 의한 분자량 측정

중합된 PVPi의 고유점성도 $[\eta]$ 는 PVPi를 아세톤에 녹여 0.2-0.5% (w/v)로 용액의 농도를 변화시키면서 우벨로오드 점성도계를 사용하여 25 °C에서 측정한 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점성도는 다음과 같은 Mark-Houwink 식 (2)에 의해 수평균 분자량으로 환산되었으며 이것을 식 (3)에 대입하여 PVPi의 수평균 중합도를 얻어냈다.

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [M_n]^{0.77} \quad (2)$$

$$[P_n] = [M_n]/128 \quad (3)$$

단, M_n : PVPi의 수평균 분자량, P_n : PVPi의 수평균 중합도

2.3.3 주사전자현미경 관찰

PVPi 입자의 표면을 주사전자현미경 (Cambridge사, S-360)을 사용하여 시료를 이온코더로써 금으로 증착한 후, 10 kV의 가속 전압하에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

피발산비닐의 저온 현탁중합에 의한 고교대배열 초고분자량
폴리비닐알코올의 고효율 제조

Figure 1은 각각 25, 35 및 45 °C의 중합온도에서 현탁중합과 벌크중합의 전환률을 중합시간에 따라 나타낸 것이다. 전환률은 중합온도가 높아질수록 증가되고 있는데, 현탁중합의 전환률이 벌크중합의 경우보다 모든 중합온도에서 압도적으로 더 높음을 알 수 있다. 35 °C와 45 °C VPi 벌크중합의 경우, 초기 중합단계에서의 전환률은 높지만 최종 전환률은 45%이하로 크게 달라지지 않고, 시간이 지남에 따른 전환률의 증가는 중합이 진행되면서 감소되는데, 이는 초기 중합단계에서 PVPi가 형성될 때의 불필요한 연쇄이동과 생성된 반응열 때문으로 예측된다. 대조적으로 25 °C에서의 전환률은 선형적으로 증가되는데 이것은 저온 개시제인 ADMVN에 의한 중합시 감소된 반응열에 의해 설명된다. 현탁중합의 경우 25 °C에서의 전환률은 매우 낮은 ADMVN 농도 (0.00005 mol/mol of VPi)에도 불구하고, 벌크중합에서는 절대적으로 불가능한 약 85%까지 선형적으로 증가되었다. 이것은 점성도 상승이 일어나지 않는 VPi의 현탁중합 (불균일계 중합)의 가장 큰 장점으로 설명 가능하다.

25 °C에서 현탁중합과 벌크중합에 의해 제조된 PVPi와 PVPi의 비누화반응에 의해 얻어진 PVA의 수평균 중합도를 Figure 2에 나타내었다. 40%까지의 전환률에서 PVPi의 수평균 중합도는 직선적으로 증가하였고, PVA의 중합도는 거의 일정하게 유지되었다. 또한, 40-50%이상의 더 높은 전환률에서는 PVA 중합도가 약간 감소되는 것이 보여지는데, 이것은 높은 전환률에서의 정지반응과 가지생성반응의 결과로 고분자들 사이의 빈번한 연쇄이동반응에 의한 것으로 생각된다. PVPi와 PVA의 수평균중합도는 그림에서와 같이 ADMVN 농도가 감소할수록 증가하였다. VPi의 현탁중합으로 합성된, 27,100-32,300의 수평균 중합도를 가지는 초고분자량 PVPi의 비누화반응으로부터 14,700-16,700의 매우 큰 수평균중합도를 가지는 고교대배열 초고분자량 PVA가 제조되었다. 이 연구의 결과로부터 저온개시제 ADMVN을 사용한 VPi 현탁중합은 전환률과 분자량을 둘다 증가시킬 수 있는 매우 효과적인 방법임을 알 수 있다.

4. 참고문헌

- 1) I. Sakurada, in *Polyvinyl Alcohol Fibers*, M. Lewin(ed.), pp. 3-9 and pp. 361-386, Marcel Dekker, New York (1985).
- 2) G. A. Chukhadzhan, F. P. Sarkissyan, and S. A. Karapetyan, *Arm. Khim. Zh.*, **37**, 657 (1984).
- 3) W. S. Lyoo, Y. W. Cho, H. D. Ghim, J. H. Choi, S. S. Han, W. S. Yoon, B. C. Ji, J. H. Kim, and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 123 (2000).
- 4) W. S. Lyoo, and W. S. Ha, *Polymer*, **40**, 497 (1999).
- 5) W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31**, 4253 (1998).
- 6) W. S. Lyoo, J. H. Kim, and H. D. Ghim, *Polymer*, **42**, 6317 (2001).
- 7) S. R. Sandler, and W. Karo, In *Polymer Synthesis*, Academic Press, New York (1980).
- 8) I. Sakurada, Y. Sakaguchi, and K. Yamaguchi, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 491 (1963).

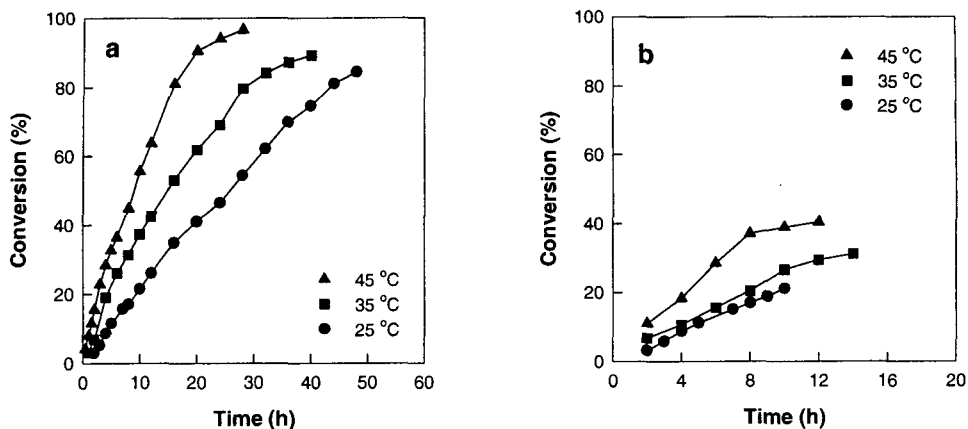


Figure 1. Conversions of VPi into PVPi suspension-polymerized using ADMVN concentration of 0.00005 mol/mol of VPi, suspending agent concentration of 1.5 g/dl of water, VPi/water of 0.5 l/l, and agitation speed of 500 rpm (a) and bulk polymerized using ADMVN concentration of 0.00005 mol/mol of VPi (b) with polymerization times.

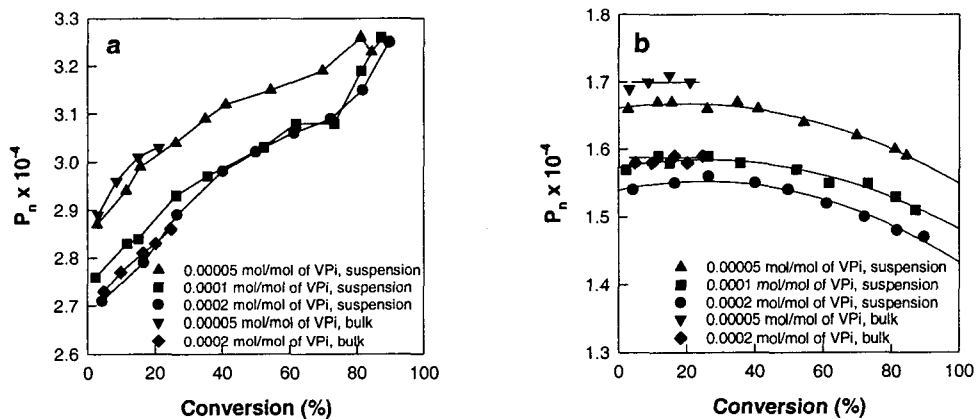


Figure 2. (P_n)s of PVPi obtained by the suspension polymerization at 25 °C using suspension agent concentration of 1.5 g/dl of water, VPi/water of 0.5 l/l, and agitation speed of 500 rpm and by the bulk polymerization at 25 °C (a) and resulting PVA (b) with conversions.