

피발산비닐의 텔로머화반응을 이용한 저 분자량의 폴리피발산비닐 합성

김도균, 조창기*

기능성 고분자 신소재 연구센터, 한양대학교 섬유고분자공학과

Synthesis of Low Molecular Weight Poly(vinyl pivalate) Through Telomerization of Vinyl pivalate

Do-Kyun Kim and Chang-Gi Cho*

Centers for Advanced Functional Polymers, Department of polymer & Textile Engineering,
Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서론

폴리비닐알콜(Poly(vinyl alcohol)(PVA))은 매우 넓은 온도 범위에서 물에 쉽게 용해될 수 있는 친수성 고분자로 우수한 생체적합성을 가진 합성고분자 중에 하나이다[1]. 이러한 PVA는 단량체의 호변이성질화로 인하여 대부분 알데하이드 형태로 존재하기 때문에 비닐에스테르계열의 단량체를 중합하여 비누화시켜 제조하는 것이 일반적인 방법으로 알려져있다[2]. 최근 생체적합성을 가진 합성고분자에 대한 관심이 부각되면서 PVA에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 이는 PVA가 다른 합성고분자에 비하여 비교적 구조가 간단하고, 또한, 측쇄에 존재하는 수산기에 의하여 다양한 물성을 나타내기 때문이다. 이러한 결과로 PVA는 측쇄에 있는 수산기의 입체규칙성, 분자량, 비누화 정도에 따라 매우 다양한 물성을 보이는데, 특히 고 교대배열을 가진 PVA의 경우 섬유소재로 사용시 내 마모성과 인장강도, 탄성을, 열 저항성이 매우 우수한 특성을 보이며 [3], 인접한 사슬들과 강한 수소결합을 형성하여 끓는 물에도 용해되지 않는 특성을 보인다[4]. 고 교대배열의 PVA는 피발산비닐과 같은 벌키한측쇄를 가진 비닐에스테르계열의 단량체의 중합으로부터 얻어지는데[5-7], 고 교대배열을 함유하고 분자량이 잘 제어된 저 분자량의 PVA는 매우 다양한 물성을 나타낼 것으로 기대된다. 본 연구에서는 고 교대배열을 함유한 폴리비닐알콜을 얻기 위하여 벌키한 측쇄를 가진 피발산비닐을 단량체로 사용하였고, 라디칼 텔로머화 반응을 이용하여 저 분자량의 폴리피발산비닐을 합성하였다. 또한 보다 효율적인 분자량조절을 위해 연쇄이동제의 연쇄이동상수(C_8)값을 결정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

피발산비닐(VPI(Aldrich, 99%))은 25%의 아황산나트륨(NaHSO_3) 수용액으로 세척하고, 증류수로 3회 세척한뒤 무수염화칼슘(CaCl_2)으로 처리한 것을 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 AIBN(Wako pure chemical Ind., 98%)은 메탄올에 재결정하여 사용하였으며, 연쇄이동제로 사용된 사염화탄소(CCl_4)는 증류하여 사용하였다. 그 밖에 시약으로는 시판 1급 시약을 정제 없이 그

대로 사용하였다.

2.2 텔로머화(telomerization)

텔로머화(telomerization)는 100ml 용량의 1구 플라스크에 VPi(0.17mol)와 용매인 아세톤을 VPi에 대해 100%(v/v)로 넣고, 연쇄이동제인 사염화탄소(CCl₄)를 Table 1.과 같은 비율로 투입한 후, 개시제인 AIBN(0.15mmol)을 넣었다. 플라스크내의 산소를 제거하기 위해 고 순도 질소를 20분간 bubbling시킨 다음 각각의 반응온도에서 소정 시간동안 텔로머화 반응을 하였다. 반응물은 메탄올/물에 침전시켜 미반응 단량체와 개시제를 제거한 뒤 상은 진공 하에서 24시간 건조하였다.

2.2. 분석 및 분자량 측정

텔로머화 반응으로 얻어진 폴리피발산비닐(poly(vinyl pivalate)(PVPi))의 수평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 핵 자기 공명기(NMR), 점도법으로 각각 측정하였다. GPC는 Waters사의 세 개의 폴리스트라젤 칼럼(Waters StyragelR HR1, 3,4,5E, 4.6×300mm HPLC column)이 연결된 것을 사용하였고, 용매는 Tetrahydrofuran(THF)를 사용하였다. 텔로머의 분자량과 구조 분석 위하여 Varian VXR/Unity 300-MHz 핵 자기 공명기(NMR)를 사용하였으며, 용매는 CDCl₃를 사용하였다. 고유점성도[η]는 PVPi를 아세톤에 녹여 0.4~1.0%(w/v)로 용액의 농도를 변화시키면서 Ubbelohde점성도계를 사용하여 25℃에서 측정한 환원점성도와 본성점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다.

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [M_n]^{0.77} \quad \text{- Mark-Houwink equation -}$$

M_n : PVPi의 수 평균 분자량

3. 결과 및 고찰

3.1 VPi의 텔로머화 반응

텔로머화 반응을 이용하여 수평균 분자량 15,000이하의 저 분자량의 PVPi를 합성하였다(Table. 1). 중합은 40℃, 50℃, 60℃에서 행하여 졌으며 각각의 온도에서 VPi에 대한 CCl₄의 연쇄이동상수(C_s)값을 측정 하였다. 텔로머화에 의해 얻어진 텔로머의 구조와 분자량은 ¹H-NMR과 GPC로 분석하였으며, 그 결과로부터 양 말단에 관능기가 도입된 텔로머의 구조를 확인하였고(Fig. 1), Fig. 2의 GPC결과로부터 텔로머화에 의하여 비교적 분자량분포가 좁은 저 분자량의 PVPi를 확인하였다.

3.2 연쇄이동상수(C_s)값의 결정

텔로머화에 의해 생성된 텔로머의 분자량을 효과적으로 조절하기위하여 Mayo식을 이용하여 각각의 온도에서 VPi에 대한 CCl₄의 연쇄이동상수(C_s)값을 측정 하였다.

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{X_{n,0}} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad \text{- Mayo equation -}$$

여기서 $\overline{X_{n,0}}$ 는 연쇄이동제가 없을 때의 중합도를 나타내며, [S]는 연쇄이동제의 농도이고 [M]

은 단량체의 농도이다. 따라서 $\frac{[S]}{[M]}$ 을 변화시키면서 $\frac{1}{X_n}$ 을 측정하면 1차식에 대한 기울기로

부터 연쇄이동제의 C_s 값을 구할 수 있다. Mayo식을 이용하여 측정된 사염화탄소의 연쇄이동상수 (C_s)값은 40°C, 50°C, 60°C에서 각각 1.16, 1.06, 1.06으로 온도가 증가함에 따라 다소 C_s 값이 감소하는 경향을 보였다(Fig. 3).

3.3 텔로머화 반응에서 전환율에 따른 분자량 변화

Fig. 4는 텔로머화반응에서 시간 함수에 따른 전환율과 분자량의 관계를 잘 나타내어 주고 있다. 전환율은 시간에 따라 증가하는 전형적인 사슬중합 전환율 곡선을 보이고 있으며, 합성된 텔로머는 30%~90%전환율에서 수평균분자량 5900 ~6300정도의 일정한 분자량을 보이는데(Fig. 2), 이러한 결과는 VPi에 대한 CCl_4 의 C_s 값이 1정도의 값을 가지는 것을 간접적으로 확인 시켜주는 결과이다. 이는 Mayo 식으로 구한 C_s 값과 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다(Table 1.).

4. 결론

본 연구는 궁극적으로 고 교대배열을 가진 저 분자량의 PVA를 얻기 위하여, 고 교대배열을 가질 수 있는 피발산비닐을 단량체를 사용하였다. 저 분자량의 폴리피발산비닐(PVPi)을 얻기위하여 라디칼 텔로머화 반응을 수행하였고, 단량체인 피발산비닐에 대하여 지금까지 보고되어 있지 않은 사염화탄소(CCl_4)와의 연쇄이동상수(C_s)값을 결정하였다. 텔로머의 구조와 분자량은 1H -NMR(Fig. 1)과 GPC(Fig. 2)로 확인한 결과 사슬양말단에 관능기가 도입된 수평균분자량 2,000~15,000이하의 PVA전구체 PVPi를 얻었다(Table 1.). 텔로머화에 의해 합성된 텔로머는 전환율이 증가함에 따라 비교적 분자량이 일정한 경향을 보였고(Fig. 4), Mayo식으로 부터 결정된 C_s 값은 40°C, 50°C, 60°C에서 각각 1.16, 1.06, 1.06 이었다(Fig 3).

5. 참고문헌

1. Finch CA, "Polyvinyl Alcohol Properties and Application", Wiley, NY, 1973.
2. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3121(1996)
3. I. Sakurada, "in Polyvinyl Alcohol Fibers", M. Lewin, Ed., Marcel Dekker, NY, 1985, p. 3, p. 361
4. Haas HC, Emerson ES, Schuler NW, *J Polym Sci* 1956, **22**, 291
5. Nozakura, S.; Sumi, M; Uoi, M; Okamoto, T.; Murahashi, S. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1973, **11**, 279
6. Fukae, R; Kawakami, K; Yamamoto, T.;Sangen, O; Kato, T; Kamachi, M. *Polym J* 1996, **27**, 1257
7. Fukae, R; Yamamoto, T.; Fujita, Y.; Kawatsuki, N; Sangen, O; Kamachi, M. *Polym J* 1997, **29**, 293

Table 1. Result of telomerization of vinyl pivalate at various temperature

Polymerization temperature (°C)	Sample	[CCl ₄]/[VPi] × 10 ⁻²	M _{n, 7}	M _{n,GPC}	C _s	M _{n,NMR}		Yield
						d/b	2d/a	
40	PVPi 1-1	0.63	45010	14780	1.16	-	-	7.3%
	PVPi 1-2	1.89	17040	4350		4390	4530	6.7%
	PVPi 1-3	3.12	11990	3280		3540	3670	4.9%
	PVPi 1-4	4.37	9250	2410		2140	2040	4.7%
50	PVPi 2-1	0.63	42380	10050	1.06	-	-	6.1%
	PVPi 2-2	1.95	19480	4980		5630	5540	7.9%
	PVPi 2-3	3.17	13450	3380		4030	4080	7.9%
	PVPi 2-4	4.42	10360	2380		1940	2180	7.2%
60	PVPi 3-1	0.63	38680	9200	1.06	-	-	8.1%
	PVPi 3-2	1.91	18830	4550		5780	3630	7.9%
	PVPi 3-3	3.16	13100	2950		2920	2820	7.6%
	PVPi 3-4	4.40	10750	2360		2250	2290	5.7%

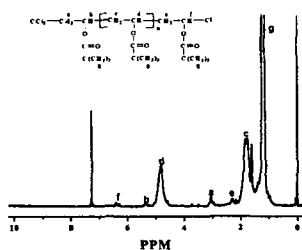


Fig. 1. H-NMR spectra of poly(vinyl pivalate) obtained through telomerization measured in CDCl₃

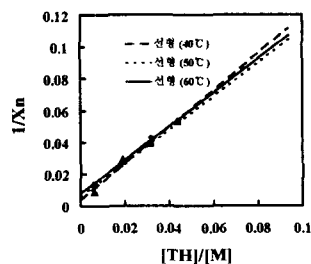


Fig. 3. The Mayo plot for the telomerization of vinyl pivalate in acetone with AIBN in the presence of CCl₄ at 40°C (slope = 1.16), 50°C (slope = 1.06), 60°C (slope = 1.06)

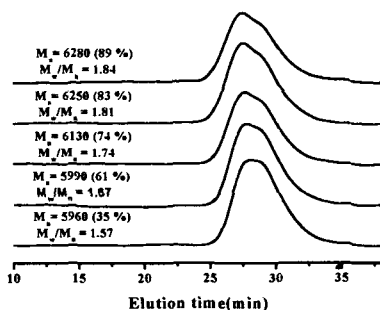


Fig. 2. GPC trace at five different conversion from the telomerization of vinyl pivalate at 60°C

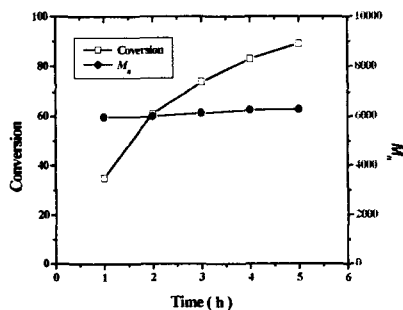


Fig. 4. A variation of conversion and number average molecular weight(\overline{M}_n) as a function time