

## 폴리피발산비닐 구형입자의 크기 분포에 영향을 미치는 피발산비닐의 현탁중합 조건

류원석, 박찬식, 염정현\*, 지병철\*

영남대학교 섬유패션학부, \*경북대학교 염색공학과

### Suspension Polymerization Conditions of Vinyl Pivalate on Size Distribution of Poly(vinyl pivalate) Microspheres

Won Seok Lyoo, Chan Sik Park, Jeong Hyun Yeum\*, and Byung Chul Ji\*

School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

\*Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, Korea

#### 1. 서론

최근 입자를 이용한 색전술의 재료로서 광범위하게 사용되는 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol) (PVA)) 입자는 전형적인 혼성배열(atactic)이다[1]. 제조된 PVA 입자가 고내구성 및 혈액내에서 안정성을 나타내기 위해서는 중합된 PVA 입자의 분자량뿐만 아니라 교대배열성(syndiotacticity)도 커야 한다. 교대배열기(syndiotactic group)를 풍부하게 함유하고 있는 고분자량의 PVA를 제조하기 위해서는 고분자량의 교대배열성 전구체가 얻어지도록 입체장애를 일으키는 에스테르기를 보유하고 있는 단량체를 사용하거나 중합방법을 개선하는 것이 필요하다. 동일배열(isotactic), 혼성배열 및 교대배열 PVA를 제조하기 위한 전구체들을 합성하는 단량체들은 많이 알려져 있는데, 그중 피발산비닐(vinyl pivalate (VPi))이 삼차부틸기의 입체장애 때문에 가장 우수한 교대배열성을 발현하는 것으로 알려져 있다[2-6]. 현탁중합은 단량체에 녹는 개시제와 현탁제를 이용함으로써 미세한 구형상의 중합체를 반응계로부터 쉽게 분리할 수 있고 매체의 존재에 의한 점도와 반응열의 조절이 용이하여 개개의 현탁입자의 중합기구가 벌크의 경우와 같다는 장점이 있다. 현탁중합에 의해 제조된 입자의 분포에 영향을 미치는 변수로서는 개시방법, 현탁매체에 대한 단량체의 비, 개시제의 종류와 양, 현탁제의 종류와 양, 교반방법 및 속도, 산소의 양, 중합온도 및 중합시간 등이 있는데 각 중합계마다 적절한 조건을 찾아 내는 것이 중요하다. 보통 상대적으로 큰 분자량을 얻어내기 위해서는 개시제의 양이 적고, 중합온도가 낮으며 물에 대한 단량체의 비가 작아야 하고 산소의 양이 적어야 하며 교반속도가 커야 하고 현탁제의 종류와 농도는 최적 조건이 존재하는 것으로 알려져 있다. 특히 현탁중합은 높은 전환율을 안정적으로 얻을 수 있는 중합법으로 알려져 있으며 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[7,8].

이 연구에서는 고내구성 교대배열 PVA 색전재료를 위한 전구체인 폴리피발산비닐(poly(vinyl pivalate) (PVPi)) 입자의 제조를 위해 VPi의 현탁중합시 중요한 변수들이, 단량체에 대한 물의 비, 개시제의 양, 중합온도, 교반속도 등이 PVPi 입자분포에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

VPI는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압하에서 증류하여 사용하였고 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴(2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN))은 메탄올로 재결정하여 사용하였으며 물은 전체 실험 과정에서 탈 이온수를 사용하였으며 개시제들과 현탁제인 PVA(비누화도: 88% 및 수평균 분자량: 127000, Aldrich 사)는 시판품을 그대로 사용하였다. 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 제거한 뒤 다양한 온도로 올린 후 ADMVN을 넣고 질소 기류하에서 다양한 교반속도로 소정 시간 동안 중합한 뒤, 반응액을 1일간 냉장보관하여 원형입자상의 중합체를 석출시켰다. 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 Ubbelohde 점성도계를 사용하여 25 °C에서 측정한 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점성도 $[\eta]$ 는 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 이온코터로써 금으로 증착한 후, 10 kV의 가속 전압하에서 관찰하였다.

### 2.4 표준망체를 이용한 PVPi 입자의 크기 선별

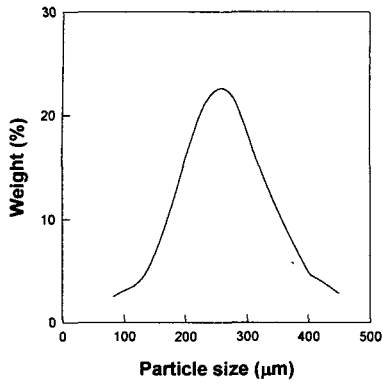
중합 후 세척과정등을 거쳐 완전 건조한 PVPi 입자를 여러크기의 표준망체에 넣고 입자가 잘 분리되도록 적당한 시간동안 흔들어서 일정한 크기를 가지는 PVPi 입자들끼리 분리하여 무게를 측정하여 그래프로 그렸다.

### 3. 결과 및 고찰

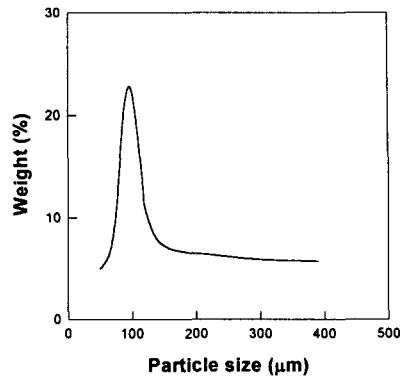
현탁중합에서 현탁안정제의 양은 입도분포에 있어서 가장 중요한 변수 중 하나인데, 그 이유는 안정제가 현탁과정 중에 단량체 유적을 감싸게 되므로 계면장력의 저하로 인하여 분산을 안정화시키는 기본적인 역할을 수행하기 때문이다. 일반적으로 안정제의 양이 증가할수록 확산이 감소되어 입자크기가 감소하는 것으로 알려져 있다. 또한, 일정수준 이상의 안정제가 첨가될 경우 단량체 유적 표면을 충분히 감싸주어 응집을 억제하는데 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 이 연구에서는 단량체와 물의 비율에 따른 입도 분포를 알아보았는데, Figure 1과 Figure 2는 60 °C에서 현탁안정제의 농도를 1.5 g/dl로 하고 500 rpm으로 교반하여 개시제의 농도를 0.0003 mol/mol<sub>VPI</sub>로 했을 때 각각 VPI와 물의 비율 1/1과 1/2 (v/v)로 하여 현탁중합 후 제조된 PVPi 입자의 크기분포를 표준망체를 이용하여 분리시킨 후 각 입자들의 무게비로 나타낸 것이다. 단량체의 비율이 감소할수록 가장 많은 입자크기의 분포가 줄어드는 경향을 나타내었다. 이런 결과는 분산매의 양이 증가함에 따라 단량체 유적들의 양이 상대적으로 줄어들기 때문에 서로 응집할 수 있는 기회가 줄어들게 되어 보다 안정되고 균일한 유적이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

### 4. 참고문헌

- 1) Y. P. Ting, and G. S., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**, 541(2000).
- 2) W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31**, 4253(1998).
- 3) J. Cho, W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **32**, 6236(1999).
- 4) W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, H. D. Ghim, J. P. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34(8)**, 2615(2001).
- 5) W. S. Lyoo, J. H. Kim, J. H. Choi, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34(12)**, 3982(2001).
- 6) J. H. Choi, S-W. Ko, B. C. Kim, J. Blackwell, and W. S. Lyoo, *Macromolecules*, **34(9)**, 2964(2001).
- 7) J. M. Church, and R. Shinnar, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 479(1961).
- 8) M. Bravar, J. S. Rolich, N. Ban, and V. Gnjatovic, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **47**, 329(1974).



**Figure 1.** Size distribution of PVPi microspheres prepared by suspension polymerization of VPi at 60 °C using suspending agent concentration of 1.5 g/dl of water, initiator concentration of 0.0003 mol/mol of VPi, agitation speed of 500 rpm, and VPi/water of 1.0 (1/1)



**Figure 2.** Size distribution of PVPi microspheres prepared by suspension polymerization of VPi at 60 °C using suspending agent concentration of 1.5 g/dl of water, initiator concentration of 0.0003 mol/mol of VPi, agitation speed of 500 rpm, and VPi/water of 0.5 (1/1)