

아세트산비닐의 저온 현탁중합에 의한 고분자량 혼성배열 폴리비닐알코올의 제조

류 원 석[†] · 이 세 군^{*} · 이 철 주

한국과학기술연구원 고분자연구부, *서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과
(1996년 4월 27일 접수)

Preparation of High Molecular Weight Atactic Poly(vinyl alcohol) by the Low Temperature Suspension Polymerization of Vinyl Acetate

Won Seok Lyoo[†], Se Geun Lee^{*}, and Chul Joo Lee

Division of Polymer Researches, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

^{*}Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received April 27, 1996)

요 약: 고분자량 혼성배열 폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol) (PVA))의 전구체인 고분자량 폴리아세트산비닐 (poly(vinyl acetate) (PVAc))을 고수율로 제조하기 위하여 40 °C에서 저온 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴 (2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN))을 개시제로 사용하여 아세트산비닐의 현탁중합을 시행하였으며 중합인자가 PVAc와 그의 비누화로부터 얻어지는 PVA의 중합거동과 분자구조에 미치는 영향을 고찰하였다. ADMVN의 사용에 의한 낮은 중합온도 때문에 수평균 중합도 3500 이상을 갖는 PVA를 얻을 수 있었다. 또한, VAc의 PVAc로의 최대 전환율은 96.3% (같은 조건에서의 VAc의 벌크중합의 경우에는 40% 이하)까지 얻을 수 있었다. 수평균 중합도 8000-15000의 PVAc가 얻어졌으며 전환율 50-95%로 제조된 PVAc의 아세틸기에 대한 가지화도는 1.5-3.5였다. 중합된 PVAc를 비누화함에 의해서 최고 수평균 중합도 4500의 PVA가 합성되었다. PVA의 교대배열다이애드기 함량은 51.5-52.5%의 거의 일정한 값을 보였으며 PVA의 수평균 중합도와는 무관하였다.

ABSTRACT: To obtain high yield and high molecular weight poly(vinyl acetate) (PVAc) for a precursor of high molecular weight atactic poly(vinyl alcohol) (PVA), vinyl acetate (VAc) was suspension polymerized at 40 °C using a low temperature initiator, 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN), and the effects of polymerization conditions on the polymerization behavior and molecular structure of PVAc, and PVA prepared by saponifying PVAc were studied. Lowering the polymerization temperature, implemented by using ADMVN, proved successful in obtaining PVA having number-average degree of polymerization (P_n) of over 3500. Moreover, maximum conversion of VAc into PVAc up to 96.3% (below 40% in the case of bulk polymerization of VAc at the same condition) was achieved. PVAc having P_n of 8000-15000 was obtained, and the degree of branching for acetyl group was ca. 1.5-3.5 at conversion of 50-95%. By saponifying the prepared PVAc, PVA having maximum P_n of over 4500 was obtained. The syndiotactic diad content of PVA was nearly constant ranging 51.5-52.5% and independent of the P_n of PVA.

Keywords: suspension polymerization, PVAc, ADMVN, PVA.

서 론

폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol) (PVA))은 폴리아세트산비닐 (poly(vinyl acetate) (PVAc))과 같은 에스테르계열 전구체의 비누화를 통하여 얻어지는 히드록시기 함유 선형 결정성 고분자로서 그 분자량에 따라 호제, 의류용 섬유, 산업용 섬유 및 막 등의 제조에 널리 이용된다. 높은 극한강도와 폴리에틸렌과 함께 최고 수준의 결정탄성률을 보유하고 있기 때문에 이로부터 형성시킨 섬유는 높은 인장 및 압축강도, 인장탄성을 및 내마모성을 갖고 다른 고분자들에 비하여 월등히 우수한 내알칼리성, 해수 저항성, 산소차단성 및 점착성을 나타내므로 산업용 자재로서 석면대체용 고탄성을 유기섬유, 콘크리트용 철근 대체물질 및 해양 수산물 양식용 어망 등에 거의 독보적으로 이용되고 있다.¹⁻⁴

이러한 PVA의 물리적인 성질들을 극대화시키기 위해서는 PVA의 분자량, 비누화도 및 교대배열성 (syndiotacticity)이 커야만 하는데, 이중 PVA의 분자량을 증가시키기 위해서는 아세트산비닐 (vinyl acetate (VAc))이 아닌 다른 단량체를 이용하는 방법이나⁵⁻¹¹ VAc의 중합방법의 개선이¹²⁻¹⁹ 요구되어진다. 일반적으로 사용되는 중합방법으로는 벌크중합, 용액중합, 에멀전중합 및 현탁중합의 네 가지가 있다. 이중 벌크중합은 중합계 내에 단량체만이 존재하기 때문에 연쇄이동의 확률이 다른 중합법에 비해 낮으므로 상대적으로 고분자량의 폴리비닐알코올을 얻어 낼 수 있다는 장점은 있으나, 아세트산비닐의 중합열이 다른 비닐 계열 단량체들에 비해 매우 높고,²⁰ 이로 인한 반응속도 상승이 일어나기 때문에 고분자량의 폴리비닐알코올을 효과적으로 얻어낼 수 없고 점성도 조절이 용이하지 않아 높은 수준의 전환율을 얻기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 벌크중합의 문제점을 해결하기 위하여 여러 용매를 이용한 VAc의 용액중합이 시도되어 왔으나,²¹⁻²⁸ 이 방법의 경우 용매로의 빈번한 연쇄이동반응에 기인한 가지생성과 종결반응이 자주 일어나 고분자량의 PVA를 얻는데는 불리하다. 에멀전중합은 중합도와 중합속도를 동시에 상승시켜 줄 수 있는 중합반응계이지만 VAc가 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 성장반응속도를 갖기 때문에,²⁹ 이 중합계에서는 높은

반응속도에 기인한 가지생성반응 때문에 역시 고분자량의 PVA를 얻기는 어렵다. 이들 중합반응계에서 고분자량 PVA를 제조한 예는 대부분 저온에서 자외선이나 감마선을 조사하여 중합한 경우들로써^{8,12,14,16-18} 복잡한 경로와 장치가 요구된다는 문제점이 있다. 또한 VAc의 벌크중합의 경우 고분자량 전구체의 전환율을 높이기 어렵기 때문에 그로부터 고수율의 고분자량 PVA를 얻기 어려우며 이 점은 에멀전중합의 경우에도 마찬가지이다. 용액중합의 경우 벌크중합에 비하여 상대적으로 높은 전환율을 얻을 수 있지만 고분자량 전구체를 얻어내는 경우 80% 이상의 전환율을 얻기는 힘들다.

현탁중합은 에멀전중합과는 달리 단량체에 녹는 개시제와 현탁제를 이용함으로써 미세한 구형상의 중합체를 반응계로부터 쉽게 분리할 수 있고 매체의 존재에 의한 점도와 반응열의 조절이 용이하여³⁰ 개개의 현탁입자의 중합기구가 벌크의 경우와 같다는 장점이³¹ 있어서 폴리스티렌,³² 폴리염화비닐³³ 그리고 폴리메틸메타크릴레이트^{34,35} 등의 중합에 많이 이용되어 왔으며 이러한 장점은 고분자량의 PVA를 얻어내기 위한 선형성이 우수한 고분자량의 PVAc를 제조하는데 있어서도 상대적으로 유리하다. 특히 VAc의 경우 현탁중합은 중합된 bead가 곧바로 PVA로 비누화하는데 이용될 수 있다는 장점도 가지고 있다. VAc의 현탁중합에 사용되는 현탁제는 88%의 비누화도를 갖는 PVA, 아라비아 검, 히드록시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 스타치, 폴리아크릴 염, 폴리메타크릴 염, 젤라틴 및 수산화나트륨 또는 암모니아수로 중화시킨 스티렌-무수말레인산의 동물 공중합체 등이 사용된다. 현탁중합에서 얻어지는 고분자의 분자량은 개시제의 농도 및 중합온도에 의해서 조절되며 교반속도가 클수록 입자의 모양이 균일해지고 분자량 및 전환율이 증가한다고 알려져 있다.²⁴⁻²⁷ 특히 현탁중합은 높은 전환율을 안정적으로 얻을 수 있는 중합법으로 알려져 있으며 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.^{34,35,40,41} Bravar 등은⁴² 스티렌-무수말레인산의 동물 공중합염과 디톨루일퍼옥시드를 현탁제 및 개시제로 사용하여 분자량 1500000의 고분자량 PVAc를 합성하였으며, Gunesch와 Schneider는⁴³ VAc의 현탁중합시 매체인 물이 흡수하는 열을 측정함으로써 중합속도 및 중합열을 결정하여 개시제의

양이 적고 교반속도가 빠를수록 중합속도가 감소하여 분자량이 커짐을 보고하였다. Collins는⁴⁴ 현탁제와 개시제로 트라가칸스 검과 벤조일퍼옥사이드 (benzoyl peroxide (BPO))를 각각 사용하여 80 °C에서 VAc를 현탁중합하여 전환율 50%인 PVAc를 얻었으며 Wilson은⁴⁵ 현탁제로 아라비아 검을 사용하고 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 과산화수소를 개시제로 사용하여 85~90 °C에서 현탁중합함으로써 전환율 54~55%인 PVAc를 얻었다. 또한 Schouteden과 Tristmans는⁴⁶ 현탁제와 개시제로서 메틸에테르셀룰로오스와 BPO를 각각 사용하여 50~90 °C에서 VAc를 현탁중합한 바 있다.

현탁중합은 다른 중합방법에 비해 많은 장점을 가지지만, 이제까지 시행되어온 VAc의 현탁중합은 대부분 50 °C 이상의 온도에서 중합이 이루어져 왔다. 그러나 이 경우 높은 중합온도 때문에 가지생성반응이 촉진되고 분자량의 저하가 발생하므로, 현탁중합에 의해 높은 분자량의 PVAc를 제조하기 위해서는 중합온도를 낮추는 것이 필수적이다.

이에 이 연구에서는 VAc의 벌크중합과 용액중합시 발생하는 문제점들을 해소하고 벌크중합이나 용액중합에서 얻을 수 있는 전환율보다 높은 수준의 전환율을 가지는 고분자량의 PVAc를 제조하고자 구조상의 특성 때문에 50 °C 이하에서도 VAc를 효과적으로 개시시킬 수 있는 아조비스디메틸발레로니트릴 (2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN))을 개시제로 VAc를 40 °C의 상대적인 저온에서 현탁중합하였다. 고수율 고분자량의 PVA가 얻어질 수 있는 최적의 중합조건을 예측하고자 중합조건이 얻어지는 PVAc의 전환율, PVAc 및 PVA의 분자량 및 PVAc의 가지화도에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. VAc는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였고 물은 전체 실험 과정에서 탈이온수를 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.

VAc의 저온 현탁중합. 200 mL 용량의 4구 플라스크에 증류수와 현탁제를 넣고 50 °C에서 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 VAc를 넣고 2시간 동안 산소를 제거한 뒤 온도를 40 °C까지 올린 후 ADMVN을 넣고 질소 기류하에서 다양한 교반속도로 소정 시간 동안 중합한 뒤, 반응액을 1일간 냉장보관하여 원형입자상의 중합체를 석출시켰다 (Fig. 1). 이를 유리 필터로 여과하고 여과물을 증류수로 수 차례 세척과 여과를 반복하여 잔류 단량체와 현탁제를 제거한 뒤 진공하 60 °C에서 1일간 건조하였다.

전환율의 측정. VAc의 PVAc로의 전환율은 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

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

PVAc의 비누화.⁴⁷ PVAc 2 g을 메탄올 100 mL에 완전히 녹인 용액에 40% 수산화나트륨 수용액 2.5 mL를 서서히 떨어뜨린 다음 상온에서 5시간 교반하고 생성물을 여과한 뒤 메탄올로 철저히 세척하여 아세트산나트륨을 제거한 후 진공하 50 °C에서 건조하였다. 얻어진 PVA의 비누화도 (degree of saponification (D.S.))는 비누화 반응 후의 무게변화와 ¹H 핵자기공명 분광분석법을 이용하여 계산하였다.

PVA의 아세틸화.¹⁸ 100 mL 용량의 3구 플라스크에 PVA 1 g, 무수아세트산 20 mL, 아세트산 20 mL 및 피리딘 2 mL를 넣고 질소 기류하 100 °C에서 24시간 동안 반응시킨 뒤, 생성물을 여과하고 메탄올과 물로 용해와 침전을 반복하여 정제한 뒤 진공하 60 °C에서 건조하였다.

점성도법에 의한 분자량 측정. 중합된 PVAc 및 PVA를 아세틸화시켜 얻은 PVAc의 고유점성도 $[\eta]$ 는 PVAc를 벤젠에 녹여 용액의 농도를 0.2~0.5 (w/v)로 변화시키면서 Ubbelohde 점성도계를 사용하여 30 °C에서 측정한 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVAc의 고유

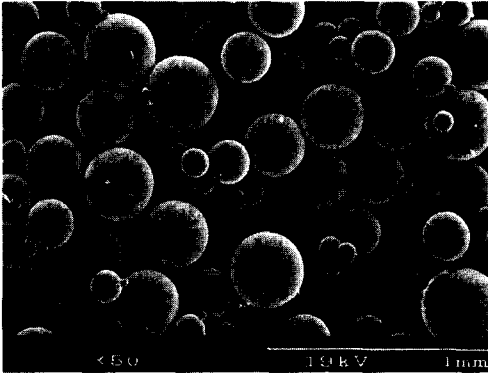


Figure 1. Scanning electron micrograph of PVAc particles suspension-polymerized in this study.

점성도는 다음과 같은 Mark-Houwink 식⁴⁸ 의해 수평균 중합도로 환산되었다.

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (2)$$

단, P_n : PVAc의 수평균 중합도

¹H 핵자기공명 분광분석 (¹H-NMR). PVAc 및 PVA의 구조 확인, 비누화도 및 교대배열다이애드기의 함량을 얻어내기 위해서 시료를 디메틸 솔폭시드로 녹여 Bruker사의 AC 200 NMR spectroscopy를 사용하여 PVA의 NMR 스펙트럼을 얻어내었다.

주사전자현미경관찰. 합성된 PVAc bead의 외관을 관찰하고자 주사전자현미경 (Cambridge 사, S-360)을 사용하여 시료를 이온 코터로써 금으로 증착한 후, 19 kV의 가속 전압하에서 배율 50으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

전환율과 분자량에 미치는 중합변수의 영향. 이 연구에서는 고분자량의 PVA를 고수율로 제조하기 위해 고분자량의 PVAc를 고전환율로 제조하는데 있어서 현탁중합의 단점들을 극소화시키는 방향으로 중합을 시도하였다. 현탁중합체의 전환율 및 분자량에 영향을 미치는 변수로서는 개시방법, 현탁매체에 대한 단량체의 비, 개시제의 종류와 양, 현탁제의 종류와

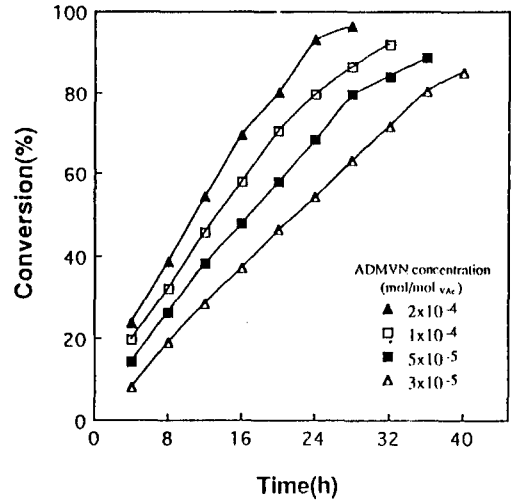
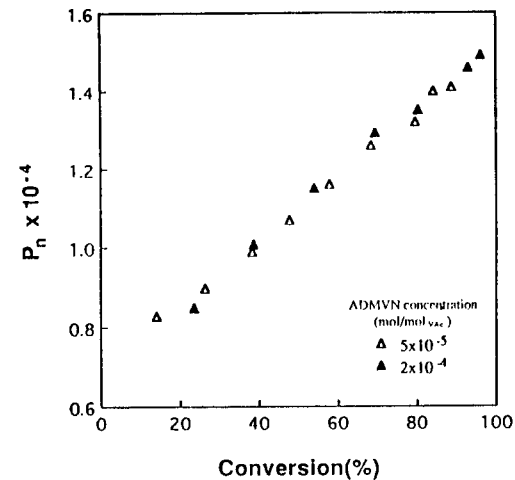


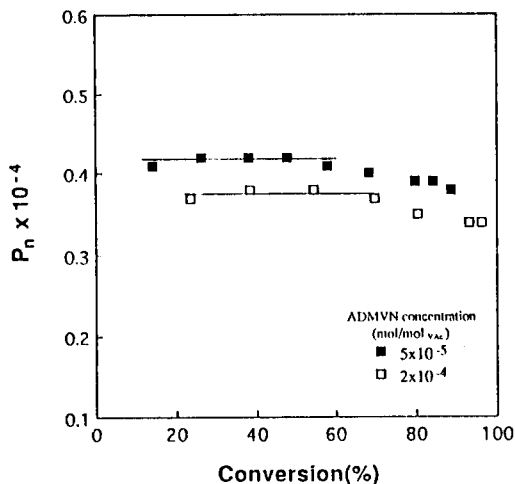
Figure 2. Plots of conversions of VAc into PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN vs. polymerization times: VAc/water of 0.5 (L/L); suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}; agitation speed of 300 rpm.

양, 교반방법 및 속도, 산소의 양, 중합온도 및 중합 시간 등이 있는데 각 중합계마다 적절한 조건을 찾아내는 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.^{36-39,42,43} Fig. 2는 중합온도 40 °C에서 다른 중합 조건은 동일하게 하고 개시제인 ADMVN의 농도만을 다르게 하여 VAc를 현탁중합했을 때 중합시간에 따른 전환율의 플롯 결과인데 모든 경우에 전환율이 80% 정도까지는 일정하게 증가하고 있음을 알 수 있고 ADMVN 농도 2×10^{-4} mol/mol_{VAc}의 경우 그 증가속도가 가장 컸으며 중합시간이 길어짐에 따라 전환율의 증가 폭이 약간씩 감소하는 경향을 보였다. ADMVN의 농도가 커질수록 중합속도가 빨라짐을 확인할 수 있었고 ADMVN 농도 2×10^{-4} mol/mol_{VAc}에서 최대 전환율 96.3%의 상당히 높은 값이 얻어졌다.

두 가지 ADMVN 농도에서 PVAc 및 PVA를 비누화하여 제조한 PVA의 수평균 중합도를 전환율에 따라 플롯한 것이 각각 Fig. 3(a) 및 3(b)이다.



(a)



(b)

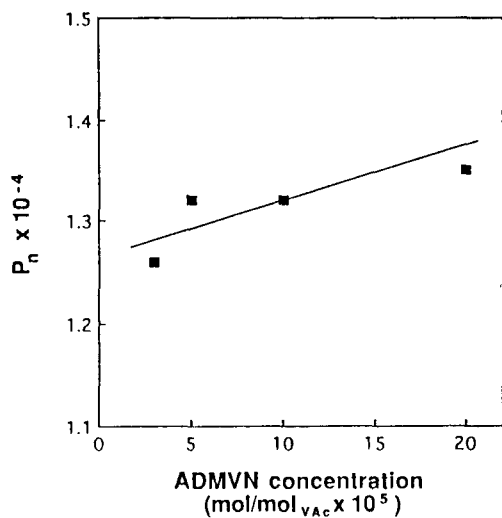
Figure 3. Plots of (P_n)s of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN (a) and resulting PVA (b) vs. conversions: VAc/water of 0.5 (L/L); suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}; agitation speed of 300 rpm.

ADMVN 농도 5×10^{-5} mol/mol_{VAc} 및 ADMVN 농도 2×10^{-4} mol/mol_{VAc}의 경우 수평균 중합도는 각각 8500-14900 및 8300-14100 사이의 값을 나타냈으며 전환율 증가에 따른 PVAc의 수평균 중합도의 증가 경향이 뚜렷하였다. 반면에 PVAc를 비누화하여 제조한 PVA의 경우는 VAc의 PVAc로의 전

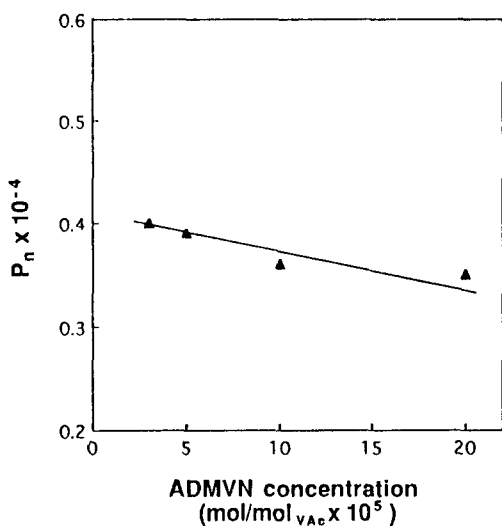
환율 약 60% 이내까지는 전환율 증가에 따른 PVAc의 수평균 중합도 증가와 관계없이 그 수평균 중합도는 5×10^{-5} mol/mol_{VAc}의 경우 약 4200 및 2×10^{-4} mol/mol_{VAc}의 경우 약 3800으로 거의 일정한 값을 나타내었다. 전환율이 60% 이상으로 증가함에 따라 두 가지 개시제 농도 모두에서 PVA의 수평균 중합도는 감소하고 있는데 이 이유는 VAc의 중합시 전환율이 낮은 범위에서는 단량체-단량체 또는 단량체-용매간의 연쇄이동반응이 주로 발생하는 반면 전환율이 높아짐에 따라 이들 연쇄이동보다는 고분자-고분자간의 연쇄이동이 주로 발생하기 때문에 종결반응 및 가지생성반응이 빈번해지기 때문인 것으로 생각된다. ADMVN 농도 5×10^{-5} mol/mol_{VAc}의 경우 VAc의 PVAc로의 최대 전환율 88.6%에서 수평균 중합도 3800 및 2×10^{-4} mol/mol_{VAc}의 경우 VAc의 PVAc로의 최대 전환율 96.3%에서 수평균 중합도 3400의 고분자량 PVA가 얻어졌다. ADMVN을 이용하여 40 °C에서 VAc를 벌크중합한 경우 (전환율 약 15-40%)보다 전환율은 매우 높았으나 PVA의 수평균 중합도는 벌크중합의 경우 (수평균 중합도 약 4000-4500)보다 그다지 크게 감소하지는 않은 사실로부터 이 현탁중합법은 전환율과 분자량을 동시에 상승시킬 수 있는 유용한 중합방법임을 알 수 있다.

Fig. 4(a) 및 4(b)는 40 °C에서 VAc를 현탁중합할 때 ADMVN 농도에 대한 PVAc와 PVAc를 비누화하여 제조한 PVA의 수평균 중합도를 플롯한 것으로서 PVAc 및 PVA의 수평균 중합도에 미치는 ADMVN의 농도효과만을 비교해보기 위하여 모든 중합체는 전환율 약 80%의 동일한 전환율에서 얻어졌다. ADMVN 농도가 증가함에 따라 PVAc의 수평균 중합도는 증가하지만 PVAc를 비누화하여 제조한 PVA의 수평균 중합도는 도리어 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 ADMVN 농도가 증가할수록 앞선 Fig. 2에서도 알 수 있듯이 중합속도가 상대적으로 커지므로 쇄의 성장반응보다는 가지생성반응이 우세하게 증가한다는 것을 알 수 있다.

PVAc와 PVA의 수평균 중합도에 영향을 미치는 현탁제 (부분 비누화된 PVA)의 효과를 Fig. 5(a) 및 5(b)에 나타내었다. 현탁제의 농도가 1.5 g/100 mL_{water}일 때 PVAc 및 PVA 공히 가장 높은



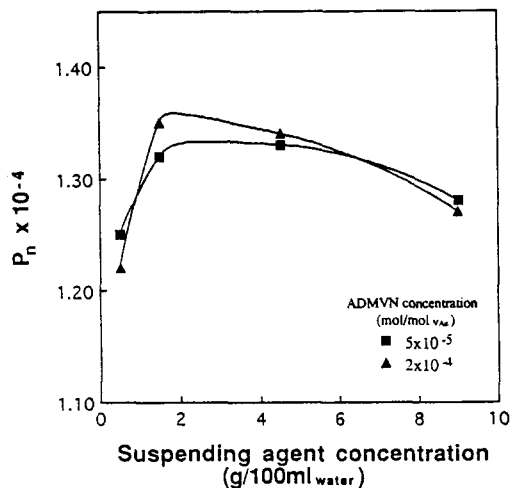
(a)



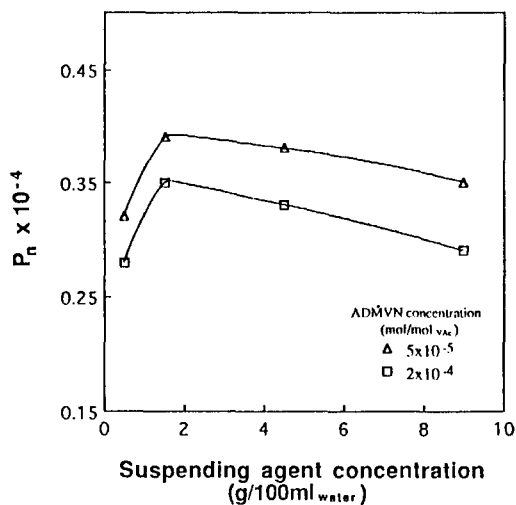
(b)

Figure 4. Plots of (P_n)s of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN at similar conversion of about 80% (a) and resulting PVA (b) vs. ADMVN concentrations: VAc/water of 0.5 (L/L); suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}; agitation speed of 300 rpm..

수평균 중합도가 얻어졌고 현탁제 농도의 개시제 농도의존성은 관찰되지 않았다. 현탁제의 농도가 0.5 g/100 mL_{water} 일 때는 현탁제가 비록 고분자량의 PVA라 할지라도 그의 농도가 낮은 탓으로 충분한 현탁능



(a)



(b)

Figure 5. Suspending agent concentration dependence on the (P_n)s of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN at similar conversion of about 80% (a) and resulting PVA (b): VAc/water of 0.5 (L/L); agitation speed of 300 rpm.

을 발휘할 수 없기 때문에 안정적인 현탁중합이 이루어지지 않았다. 현탁제의 농도 9 g/100 mL_{water} 이상에서는 고분자량 현탁제의 농도가 큰 이유로 중합반응계 내의 점성도가 심하게 상승하여 효과적인 교반

에 문제점을 발생시킴이 관찰되었다. 위의 사실로부터 이 연구의 저온 현탁중합에 있어서의 현탁제의 적정 농도는 1.5 g/100 mL_{water} 부근임을 예측할 수 있었다.

Fig. 6(a)와 6(b)는 각각 현탁중합매체에 대한 VAc 투입량이 PVAc와 PVAc를 비누화하여 얻은 PVA의 수평균 중합도에 미치는 영향을 보인 것인데 매체인 물의 양이 증가할수록 PVAc와 PVA의 수평균 중합도가 커짐을 알 수 있다. 이는 매체인 물의 양이 증가할수록 VAc의 중합시 발생하는 중합열을 상대적으로 많이 흡수하여 매체의 중합열 분산능력을 상승시키므로 중합속도가 작아져 PVAc의 선형성과 분자량을 상승시키고 그로부터 분자량이 큰 PVA가 얻어지는 것으로 생각된다.

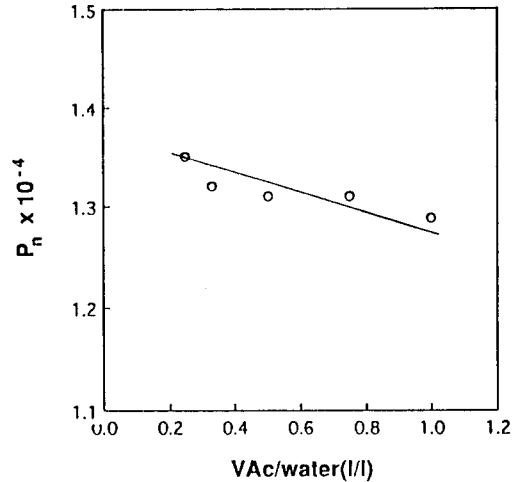
PVAc와 PVAc를 비누화하여 얻은 PVA의 수평균 중합도에 미치는 교반 속도의 영향을 나타낸 것이 Fig. 7(a) 및 7(b)이다. 교반속도가 증가할수록 PVAc와 PVA 공히 수평균 중합도가 증가함을 알 수 있었는데 이는 Gunesch와 Schneider의 결과와⁴³ 잘 일치하였으나 교반속도 2000과 3000 rpm에서는 분자량의 차이가 거의 나타나지 않았다. 교반속도 2000 rpm에서 제조된 수평균 중합도 14100의 PVAc로부터 이 연구에서 제조된 PVA 중 가장 큰 분자량을 갖는 수평균 중합도 4500의 PVA가 얻어졌다.

PVAc 및 PVA의 분자구조의 특성해석. 식 (3)은 PVAc의 선형성을 간접적으로 파악하는데 이용되는 아세틸기에 대한 가지화도 (degree of branching(D. B.))를 구하는 식이다.

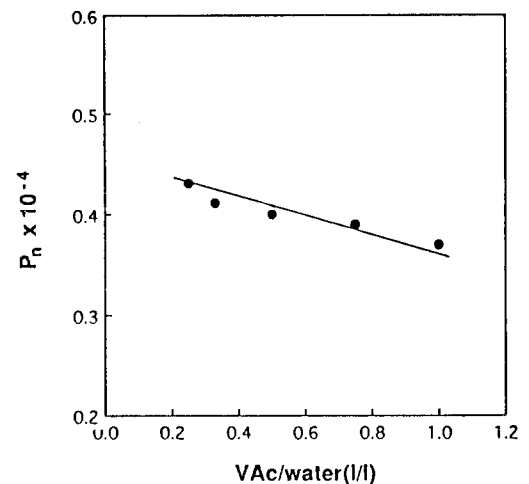
$$D. B. = \frac{P_{n1}}{P_{n2}} - 1 \quad (3)$$

단, P_{n1} : PVPi의 수평균중합도,
 P_{n2} : PVPi를 완전히 비누화하여 얻어진 PVA의 수평균중합도.

Fig. 8은 40 °C의 ADMVN 농도를 각각 두 가지로 현탁중합한 PVAc의 전환율 증가에 따른 아세틸기에 대한 가지화도를 나타낸 것으로 두 가지 경우 공히 전환율이 증가함에 따라 가지화도는 물론 가지



(a)

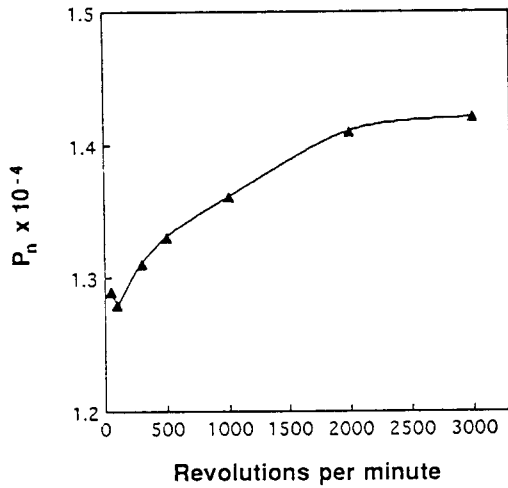


(b)

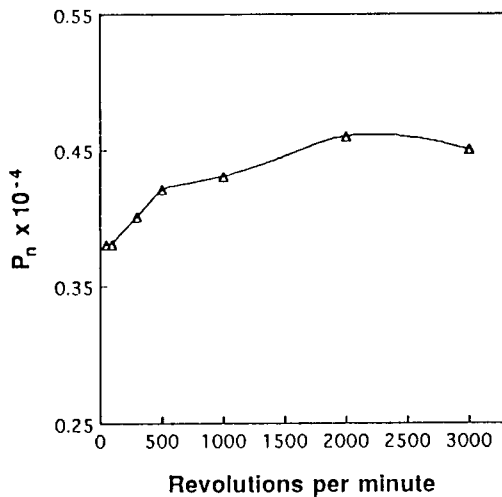
Figure 6. Effect of water concentration on the (P_n)s of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN concentration of 3×10^{-5} mol/mol_{VAc} at similar conversion of about 80% (a) and resulting PVA (b): suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}; agitation speed of 300 rpm.

화도의 증가폭도 증가함을 알 수 있다. 가지화도의 증가폭이 증가하는 이유는 전환율이 높아질수록 고분자-고분자간의 연쇄이동이 활발해지며 그로부터 빈번한 가지를 생성시키기 때문인 것으로 예측된다.

또한 ADMVN 농도에 대한 가지화도를 Fig. 9에



(a)



(b)

Figure 7. Effect of agitation speed on the (P_n)s of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN concentration of 3×10^{-5} mol/mol_{VAc} at similar conversion of about 80% (a) and resulting PVA (b): VAc/water of 0.5 (L/L); suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}.

나타내었다. 정확한 비교를 위해 모든 중합체는 거의 동일한 전환율 (약 80%)에서 제조하였다. ADMVN 농도가 증가함에 따라 가시화도가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 비슷한 전환율에서 얻어낸 PVAc라 할 지라도 각 개시제 농도에서는 중합속도의 차이가 큰

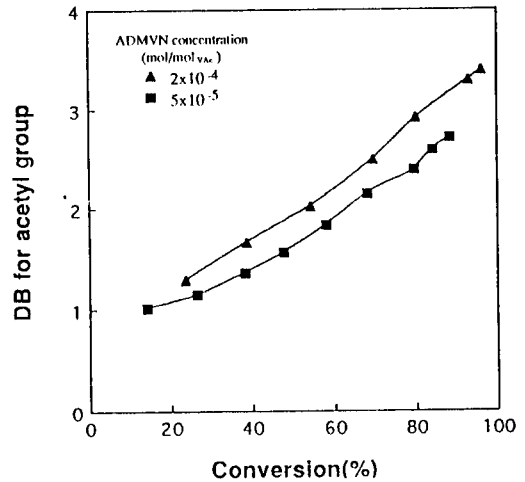


Figure 8. D. B. for acetyl group of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN with concentration: VAc/water of 0.5 (L/L); suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}; agitation speed of 300 rpm.

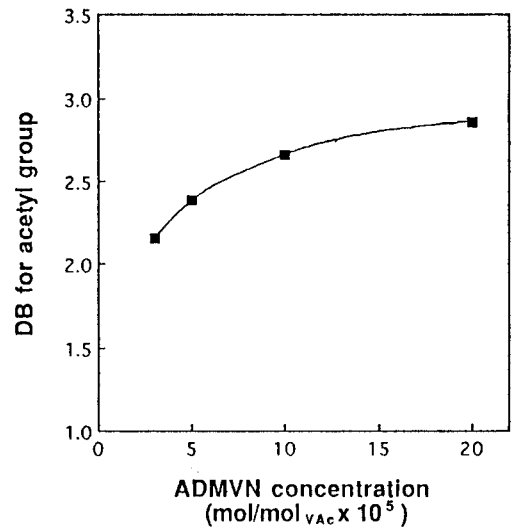


Figure 9. D. B. for acetyl group of PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN at similar conversion of about 80% with ADMVN concentration: VAc/water of 0.5 (L/L); suspending agent concentration of 1.5 g/100 mL_{water}; agitation speed of 300 rpm.

이유로 비슷한 전환율에 다다른 시간이 다르기 때문인 것으로 생각된다.

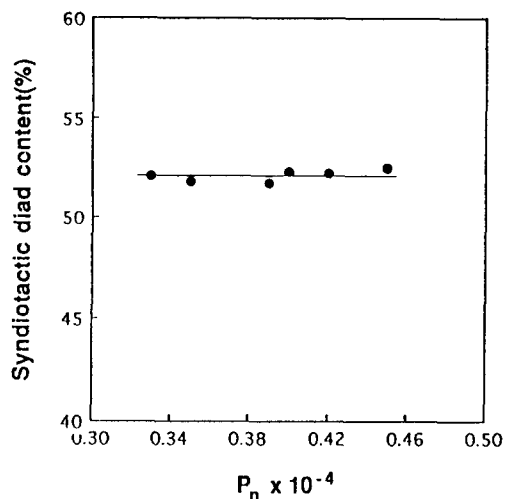


Figure 10. Syndiotactic diad content of PVA derived from PVAc obtained by suspension polymerization of VAc at 40 °C using ADMVN with P_n of PVA.

Fig. 10은 PVA의 수평균 중합도에 대한 교대배열다이애드기 함량의 관계를 보인 것인데, 약 51.5-52.5%의 거의 일정한 값을 나타냄으로서 PVA의 교대배열다이애드기 함량은 수평균 중합도와는 무관함을 알 수 있었고 전형적인 혼성배열 고분자량의 PVA가 제조되었음을 확인하였다.

결 론

VAc의 현탁중합시 중합인자가 PVAc 및 PVA의 특성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현탁제 농도 1.5 g/100 mL_{water}, VAc/물 (L/L) 0.5, ADMVN 3×10^{-5} mol/mol_{VAc}, 교반속도 2000 rpm 및 중합온도 40 °C의 조건에서 VAc를 현탁중합하여 단량체의 고분자로의 전환율 80.6% 및 수평균 중합도 14100인 PVAc를 얻었고 이 PVAc를 비누화하여 최대 수평균 중합도 4500 및 비누화도 99% 이상의 고분자량 PVA를 합성하였다. 또한 조건을 변경하여 최대 전환율 96.3%의 PVAc를 합성하였고 이를 비누화하여 수평균 중합도 3400의 고분자량 PVA를 제조하였다. PVA의 수평균 중합도는 ADMVN 농도를 감소시킴에 따라 증가하였으며 매체인 물의 양과 교반속도를 증가시킴에 의하여 증

가하였다. 현탁제의 농도는 1.5 g/100 mL_{water} 부근에서 최적값을 갖는다는 것이 확인되었다.

2. VAc의 저온 현탁중합에 있어서 가지생성량은 전환율에 따라 증가하였고 또한 그의 증가속도도 전환율에 따라 증가하였으며 ADMVN 농도가 커질수록 증가하였다.

3. 합성된 PVA의 수평균 중합도는 교대배열다이애드기의 함량에는 영향을 미치지 않았으며 교대배열다이애드기 함량 51.5-52.5% 정도의 값을 나타냄으로서 전형적인 혼성배열 고분자량의 PVA가 제조되었음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. F. L. Maqrten, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Eds., vol. 17, p. 167-180 and p. 188, John Wiley and Sons, New York, 1985.
2. K. Toyoshima, "Poly(vinyl alcohol)", C. A. Finch Ed., p. 339-388, John Wiley and Sons, New York, 1973.
3. I. Sakurada, "Poly(vinyl alcohol) Fibers", M. Lewin Ed., p. 3-9 and p. 361-386, Marcel Dekker, New York, 1985.
4. M. Masuda, "Poly(vinyl alcohol)-Development", C. A. Finch Ed., p. 403-422 and p. 711, John Wiley and Sons, New York, 1991.
5. T. Yamamoto, S. Seki, M. Hirota, and M. Kamachi, *Polym. J. Short Commun.*, **19**, 1417 (1987).
6. T. Yamamoto, S. Yoda, H. Takase, T. Saso, O. Sangen, R. Fukae, M. Kamachi, and T. Sato, *Polym. J.*, **23**, 185 (1991).
7. K. Nakamae, T. Nishino, H. Okubo, S. Matsuzawa, and K. Yamaura, *Polymer*, **33**, 2581 (1992).
8. W. S. Lyoo, Ph. D. thesis, Seoul Nat. Univ. (1994).
9. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**(14), 3121 (1996).
10. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**(16) (1996).
11. W. S. Lyoo, B. J. Kim, and W. S. Ha, *J. of the Korean Textile Soc.*, **33**, 231 (1996).
12. R. Lanthier, U. S. Patent 3,303,174 (1967).
13. A. Y. Sorokin, V. A. Kuznetsova, and T. D. Korneva, USSR Patent 507,590 (1976).

14. M. E. Rozenberg, S. G. Nikitina, and G. I. Khvatova, USSR Patent 594,124 (1978).
15. A. F. Nikolaev, K. V. Brlogorodskaya, N. P. Kukushkina, and O. A. Pigulevskaya, USSR Patent 1,016,305 (1978).
16. T. C. Wu and J. C. West, U. S. Patent 4,463,138 (1982).
17. K. Kamiake and F. Ueda, Japan Patent 62-064,807 (1987).
18. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
19. W. S. Lyoo, B. C. Kim, C. J. Lee, and W. S. Ha, *Eur. Polym. J. Short Commun.*, in press (1996).
20. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis", vol. 3, p. 197-199, Academic Press, New York, 1980.
21. A. Conix and J. Smets, *J. Polym. Sci.*, **10**, 525 (1953).
22. K. Ito, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **10**, 1481 (1972).
23. L. M. Minsk and E. W. Taylor, U. S. Patent 2,582,055 (1952).
24. S. Okamura and T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, **17**, 428 (1955).
25. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, and R. Johnston, *J. Polym. Sci.*, **29**, 355 (1958).
26. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", 2nd Ed., p. 238, Wiley Interscience, New York, 1968.
27. M. Ueda and K. Kajitani, *Macromol. Chem.*, **108**, 138 (1967).
28. W. R. Conn and H. T. Neher, *J. Polym. Sci.*, **5**, 355 (1950).
29. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 106-161, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
30. F. Frantisak, J. W. Smith, and J. Dohnal, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, **7**, 188 (1968).
31. I. Sakurada, Y. Sakaguchi, and K. Yamaguchi, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 491 (1963).
32. N. Tefera, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3067 (1994).
33. S. G. Bankoff and R. N. Shreve, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 270 (1953).
34. K. S. Balaraman and B. D. Kulkarni, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 87 (1983).
35. E. Giannetti and R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **24**, 2517 (1986).
36. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis", vol. 3, p. 211-217, Academic Press, New York, 1980.
37. J. M. Church and R. Shinnar, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 479 (1961).
38. R. Shinnar and J. M. Church, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 253 (1960).
39. D. M. Sullivan and E. E. Lindsey, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, 87 (1962).
40. J. M. Dionisio and K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 241 (1980).
41. C. M. Yang and H. C. Hamann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2555 (1980).
42. M. Bravar, J. S. Rolich, N. Ban, and V. Gnjatovic, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **47**, 329 (1974).
43. H. Gunesch and I. A. Schneider, *Makromol. Chem.*, **125**, 213 (1969).
44. H. M. Collins, U. S. Patent 2,388,601 (1945).
45. W. K. Wilson, U. S. Patent 2,473,929 (1949).
46. F. L. M. Schouteden and R. G. Tritsmans, U. S. Patent 2,565,783 (1951).
47. I. Sakurada and N. Fujikawa, *Kobunshi Kagaku*, **2**, 143 (1945).
48. A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954).