

아세트산비닐의 삼차부틸알코올계 저온 중합 및 비누화에 의한 고분자량 폴리비닐알코올의 합성

류원석[†] · 한성수 · 최진현* · 유상우* · 홍성일* · 하완식*

영남대학교 공과대학 섬유패션학부, *서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

(2000년 4월 3일 접수)

Synthesis of High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) by Low Temperature Polymerization of Vinyl Acetate in Tertiary Butyl Alcohol and the Following Saponification

Won Seok Lyoo[†], Sung Soo Han, Jin Hyun Choi*, Sang Woo Yoo*, Sung Il Hong*, and Wan Shik Ha*

School of Textiles, College of Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail: wsllyoo@yu.ac.kr

(Received April 3, 2000)

요약: 아세트산비닐 (VAc)을 아조비스디메틸발레로니트릴 (ADMVN) 및 삼차부틸알코올 (TBA)을 각각 개시제 및 용매로 하여 30, 40 및 50 °C에서 용액중합하였다. 합성된 폴리아세트산비닐 (PVAc)을 비누화함으로써 고분자량 혼성배열 폴리비닐알코올 (PVA)을 제조하였다. 중합 조건들이 전환율, 가지화도 및 PVAc와 PVA의 분자량에 미치는 영향을 고찰하였다. TBA에서의 VAc의 중합 속도는 ADMVN 농도의 0.49승에 비례하였고, 이는 이론치 0.5와 잘 일치하였다. 저온에서 개시가 가능한 ADMVN 및 낮은 사슬이동상수를 갖는 TBA를 사용함으로써 고분자량 및 고수율의 PVA가 얻어졌다. PVAc의 평균 중합도는 전환율 약 35%부터 70%의 범위에서 10000~13000이었고, 이를 비누화하여 얻은 PVA의 평균 중합도는 2400~6100이었다. 교대배열 다이애드기 함량은 중합온도를 낮춤에 따라 조금씩 증가하였고, 중합시 TBA의 입체장애 효과 때문에 TBA의 양을 증가시킴에 따라서도 증가하였다.

ABSTRACT: Vinyl acetate (VAc) was polymerized at 30, 40, and 50 °C using 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN) and tertiary butyl alcohol (TBA) as the initiator and the solvent, respectively. High molecular weight (HMW) atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) was prepared by saponifying the poly(vinyl acetate) (PVAc) synthesized. The effect of polymerization conditions were investigated in terms of conversion, degree of branching for acetyl group of PVAc, and molecular weight of both PVAc and PVA. The polymerization rate of VAc in TBA was proportional to the 0.49th power of ADMVN concentration in good accordance with the theoretical value of 0.5. HMW-PVA with high yield could be obtained successfully, probably due to lower polymerization temperature and decreased chain transfer reaction rate which was achieved by adopting ADMVN and TBA. PVAc having average degree of polymerization (P_n) of 10000~13000 was obtained at the conversion of 35~70%. Saponification of so prepared PVAc yielded PVA having P_n of 2400~6100. The syndiotactic diad content increased with decreasing polymerization temperature and increasing VAc concentration due to a steric hindrance effect of TBA during polymerization.

Keywords: vinyl acetate, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), tertiary butyl alcohol, high molecular weight PVA.

서 론

과거로부터 구조재료로 많이 이용되어 온 석면섬유를 대체할 수 있는 고강도 및 고탄성을 유기섬유에 대한 관심이 최근에 고조되고 있다. 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA) 섬유는 우수한 기계적 성질 및 알칼리에 대한 저항성 때문에 석면섬유를 대체할 수 있는 가장 적합한 유기섬유로 각광받고 있다. 이러한 PVA 섬유의 우수한 물리적 성질들이 극대화되기 위해서는 중합된 PVA의 비누화도, 분자량 및 교대배열성(syndiotacticity)이 커야 한다.¹⁻⁸

PVA는 비닐알코올의 호변이성질화(tautomerism) 때문에 다른 비닐계열 고분자와는 달리 중합에 의해 직접 얻을 수 없고, 아세트산비닐(vinyl acetate, VAc)과 같은 비닐에스테르계열 단량체들을 중합하여 얻어진 전구체 고분자를 비누화하여 제조할 수 있다. 이러한 특성 때문에 PVA는 전구체 고분자들의 비누화시 상당한 분자량 감소를 수반하므로 일반적인 VAc의 중합법에 의해서는 고분자량의 PVA를 얻어내는 것이 매우 어렵다고 알려져 있다.²⁻⁴ 그러므로 고분자량의 PVA를 제조하기 위해서는 VAc의 중합방법의 개선이나⁹⁻¹⁸ VAc가 아닌 다른 단량체를 이용하는 방법^{5,19-23} 요구되어진다.

일반적인 PVA의 중합 방법에 의해서는 얻어낼 수 없는 고분자량의 아탁틱 PVA를 제조하기 위해서는 중합 방법의 개선이 필요한데 이를 위한 연구방향도 크게 벌크중합, 용액중합, 에멀전중합 및 현탁중합의 네 가지로 나뉜다. 이중 용액중합은 용매로의 빈번한 연쇄이동반응 때문에 가지생성반응과 종결반응이 자주 일어나서 고분자량의 PVA를 얻어내는데 불리하지만 반응계에 존재하는 용매에 의하여 점성도와 발열의 조절이 비교적 용이하고 벌크중합에 비해 높은 전환율을 얻을 수 있어서 에틸아세테이트,²⁴⁻²⁶ 디메틸카비톨,²⁴ 아세트산,²⁵ 아세트산/물,²⁷ 디메틸포름아미드,²⁸ 벤젠,²⁹ 알코올계³⁰ 및 염화에틸렌³¹ 등의 여러 가지 용매를 이용한 VAc의 용액중합은 많이 연구되어 왔다. 선형성이 우수한 폴리아세트산비닐(poly(vinyl acetate), PVAc)을 합성하여 그로부터 고분자량의 PVA를 얻어내기 위하여 저온에서 레독스 용액중합이 많이 시도되었으나,³²⁻⁴¹ 이 방법은 금속촉매에 의한 착색현상과 전환율이 매우 낮은 단점을 가지

고 있다.

중합용매가 중합체의 입체규칙성에 미치는 영향도 많이 연구되어 왔는데, Imai 등은 VAc, 프로피온산비닐 및 부틸산비닐을 단량체로 하여 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 메탄올 및 페놀 등의 용매 하에서 중합하여 용매의 영향을 살펴보았다.^{42,43} 그 결과 DMSO와 같은 극성 비양성자성 용매의 경우 정전기적인 인력으로 용매량이 증가할수록 이소타틱 쪽으로 중합을 진행시키며, 알코올계(메탄올 및 페놀) 용매는 아세틸기와 수소결합에 기인한 입체장애의 증가로 인해 그 함량이 증가할수록 신디오타틱 쪽으로 중합을 진행시킨다는 결과를 얻어냈다.

Lyyo 등은⁴⁴ 저온 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴(2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile), ADMVN)을 이용하여 저온에서 VAc를 벌크중합하여 얻은 PVAc를 비누화하여 평균 중합도 3000~6000의 높은 값을 갖는 혼성배열 고분자량의 PVA를 제조하였으나 중합온도가 저온(30~50 °C)이었음에도 불구하고 VAc의 벌크중합의 특성인 중합시 발열과 점성도 상승으로 인하여 전환율이 15~35%로 만족할 만한 수준의 전환율을 얻지 못하였다.

본 연구에서는 VAc를 단량체로 하고 Table 1에 나타난 것처럼 낮은 연쇄이동상수를 갖는 삼차부틸알코올(tertiary butyl alcohol, TBA)을 용매로 하고 ADMVN을 개시제로 하여 30, 40 및 50 °C에서 중합하여 고분자량의 PVAc를 벌크중합계보다 높은 전환율로 제조하였고 이를 비누화하여 고분자량의 PVA를 얻었다. 또한, 중합온도, 투입 개시제 함량

Table 1. Chain Transfer Constants (C_s) of Solvents for Poly(vinyl Acetate) at 60 °C

solvents	$C_s \times 10^4$
methyl alcohol	2.3-6.0
ethyl alcohol	25
butyl alcohol	20
<i>t</i> -butyl alcohol	0.5-1.3
ethyl acetate	1.1-3.4
acetone	11.7-12.0
chloroform	117-125
dimethyl sulfoxide	2.0
benzene	1.1-3.0
toluene	18-19

및 용매로 사용한 TBA가 PVAc 및 PVA의 분자량, 가지화도 및 교대배열성에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

시료 및 시약. VAc는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압하에서 증류하여 사용하였고 개시제인 ADMVN은 메탄올로 재결정하여 사용하였으며 물은 전체 실험 과정에서 탈 이온수를 사용하였다. 그 밖의 시약은 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

VAc의 용액중합. 100 mL 용량의 실린더형 3구 중합관에 VAc와 용매인 TBA를 단량체에 대해 10% (v/v)로 넣고 교반하면서 피로갈몰-알칼리 수용액과 건조제를 통과시켜 산소와 수분을 제거한 질소를 2 시간 동안 거세게 통과시켜 산소를 제거하고 온도를 중합 온도까지 올린 다음 개시제인 ADMVN을 넣은 후 소정 시간 동안 중합하여 얻은 중합액을 헥산과 벤젠에 침전과 용해를 반복하여 잔류 단량체와 용매를 제거한 뒤 진공하 60 °C에서 1일간 건조하였다.

PVAc의 비누화. PVAc 2 g을 100 mL의 메탄올에 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)는 비누화 반응 후의 중량 변화와 양성자 핵자기 공명 (¹H NMR) 분광분석법을 이용하여 계산하였다.

PVA의 아세틸화. 100 mL 용량의 3구 플라스크에 PVA 1 g, 무수아세트산 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.

분자량 측정. 중합된 PVAc 및 PVA를 아세틸화하여 얻은 PVAc의 고유점성도 [η]는 PVAc를 벤젠에 녹여 0.2~0.5 g/dL (w/v)로 용액의 농도를 변화시키면서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30 °C에서 측정된 환원점성도를 농도 제로로 외삽하여 구하

였다. 이렇게 산출된 PVAc의 고유점성도 [η]는 다음과 같은 Mark-Houwink 식에 의해 평균 중합도로 환산되었다.⁴⁶

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (1)$$

단, P_n : PVAc의 평균 중합도.

가지화도 측정. PVAc의 선형성을 알아보기 위하여 아세틸기에 대한 가지화도 (degree of branching, DB)를 아래와 같은 식으로 구하였다.^{17,18,21,41,44}

$$DB = (P_n)_1 / (P_n)_2 - 1 \quad (2)$$

단, $(P_n)_1$: PVAc의 평균 중합도.

$(P_n)_2$: PVAc를 비누화하여 합성한 PVA를 아세틸화하여 얻은 PVAc의 평균 중합도.

¹H NMR 분광분석. PVA의 구조 확인, 비누화도 및 교대배열 다이애드기의 함량을 얻어내기 위해서 시료를 DMSO-d₆에 녹여 Varian사의 Sun Unit 300 NMR을 사용하여 스펙트럼을 얻어내었다. 교대배열 다이애드기 함량은 4~5 ppm의 영역에서 나타난 피크의 면적으로부터 세 가지 트리애드기의 상대적인 함량을 구한 후 이를 식 (3) 및 (4)에 대입하여 구하였다.⁴⁷

$$\begin{aligned} (\text{meso diad}) &= (\text{meso} - \text{meso triad}) \\ &+ 0.5 (\text{meso} - \text{racemic triad}) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{racemic diad}) &= (\text{racemic} - \text{racemic triad}) \\ &- 0.5 (\text{meso} - \text{racemic triad}) \quad (4) \end{aligned}$$

결과 및 고찰

VAc의 작은 벌크중합에 의해서 고분자량 (평균 중합도 3000~6000)의 PVA를 제조한 결과는 알려져 있으나⁴⁴ 고분자량 중합체를 얻어낼 때 벌크중합계의 단점인 점도 조절 등의 문제점을 해소하고자 이 연구에서는 자외선을 조사하지 않고 비교적 낮은 온도인 30~50 °C에서 화학 개시제로 VAc를 용액중합하였다. 부가중합에 많이 사용되는 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN)이나 벤조일퍼옥사이드 (BPO)는

50 °C 이하의 온도에서는 개시가 되지 않았으므로 30 °C 에서도 효과적으로 단량체를 개시시킬 수 있는 ADMVN을 개시제로 이용하였다. 이 연구의 목적 중 하나인 고분자량의 PVAc를 비교적 높은 전환률로 얻어내기 위해서는 사슬이동상수가 낮은 용매의 선정이 중요하므로 60 °C에서의 VAc를 중합할 때의 여러 가지 중합 용매들의 사슬이동상수를 참고로 하였다. Table 1에 나타난 것들 중 가장 사슬이동상수가 낮고 알코올계 용매로서 피발산비닐 (vinyl pivalate, VPi)의 용액중합에서 상대적으로 높은 교대배열성이 발현되었던 TBA를 VAc의 중합 용매로 선정하였다.⁴⁸

자유 라디칼 중합에서의 중합속도 (R_p)는 이론적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = k_p [M] [I]^{0.5} (f k_d / k_t)^{0.5} \quad (5)$$

여기서, f 는 개시효율, $[M]$ 및 $[I]$ 는 각각 단량체 및 개시제의 농도, k_d , k_p , 및 k_t 는 각각 개시, 성장 및 종결반응 속도상수이다. 이 식으로부터 중합 속도는 개시제의 효율 및 농도에 따라 증가함을 알 수 있다. Figure 1(a)는 개시제로서 ADMVN을 사용하고 TBA를 용매로 하여 VAc를 용액중합 했을 때, 각기 다른 개시제 농도에서의 시간에 따른 초기 전환률의 변화를 나타낸 것이다. 개시제의 농도가 클수록 중합 속도는 증가함을 알 수 있다.

개시제의 농도에 따른 중합 속도의 의존성은 초기 속도법 (initial-rate method)에 의해서 결정할 수 있다.⁴⁹ 중합 속도는 개시제 농도에 따라 증가하므로 중합 속도의 증가율은 개시제 농도의 증가율에 지수적으로 비례한다고 할 수 있다. 한쪽의 개시제 농도를 고정하고 다른 한쪽의 개시제 농도를 달리하면서 실험했을 때, 반응지수는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$-d[M]_1/dt = (R_p)_1 = k[M]_1^{n_1}[I]_1^{n_2}[S]_1^{n_3} \quad (6)$$

$$-d[M]_2/dt = (R_p)_2 = k[M]_2^{n_1}[I]_2^{n_2}[S]_2^{n_3} \quad (7)$$

$$-d[M]_3/dt = (R_p)_3 = k[M]_3^{n_1}[I]_3^{n_2}[S]_3^{n_3} \quad (8)$$

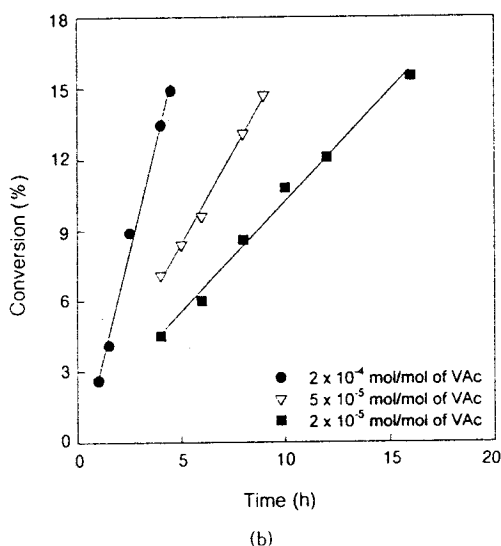
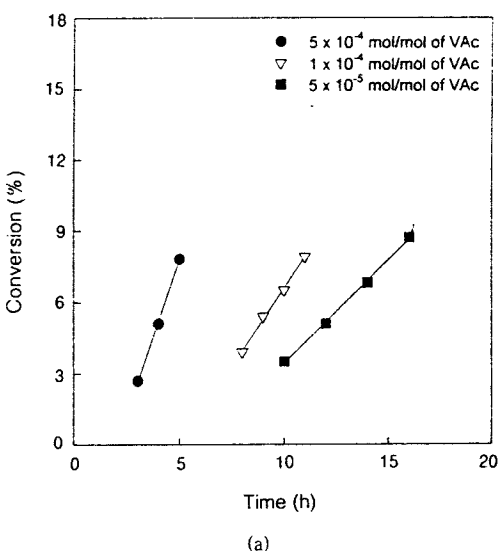


Figure 1. Conversion of VAc into PVAc in early stage of polymerization; (a) solution polymerization in TBA using TBA concentration of 0.25 mol/mol of VAc and (b) bulk polymerization at 30 °C as a function of polymerization times.

$$(R_p)_1 / (R_p)_2 = ([I]_1 / [I]_2)^{n_2} \quad (9)$$

$$(R_p)_2 / (R_p)_3 = ([I]_2 / [I]_3)^{n_2} \quad (10)$$

$$(R_p)_3/(R_p)_1 = ([I]_3/[I]_1)^{n_2} \quad (11)$$

$$n_2 = (n_{2a} + n_{2b} + n_{2c})/3 \quad (12)$$

이 방법은 n_1 , n_2 , n_3 과 같은 모든 지수들을 결정하는데 사용될 수 있다. 계산 결과에 따르면, TBA 하에서 VAc의 중합속도는 개시제인 ADMVN 농도의 0.49승에 비례하는 것으로 나타났는데, 이는 중합속도가 개시제 농도의 0.5승에 비례한다는 식 (2)에서의 이론치와 거의 일치하는 것이다.

30 °C에서 중합할 때 VAc의 PVAc로의 최대 전환율에 미치는 단량체 농도의 영향을 Figure 2에 나타내었다. 일반적으로 용액중합시 용매의 양이 적을수록 중합시에 발생하는 열을 효과적으로 제거하기 어렵기 때문에 중합반응이 촉진된다. 또한 상대적으로 단량체의 농도가 높을수록 계내에 존재하는 라디칼이 단량체를 공격하는 빈도가 높아지게 된다. 따라서 용매의 양이 작을수록 중합 속도의 상승을 수반하게 되어 Figure 2에서 보는 바와 같이 동일 중합 시간에서의 전환율은 증가하게 된다. 중합 온도가 30 °C임에도 불구하고 같은 조건에서의 벌크중합계 (15~30%)보다 상대적으로 높은 전환율 (50~60%)이 얻어졌다.¹¹

Figure 3은 ADMVN의 농도를 1×10^{-4} mol/mol_{VAc}로 하여 서로 다른 중합 온도에서 VAc를 용액중합 하였을 때, 중합 시간에 따른 전환율을 나타낸 것이다. 모든 조건에서 중합 시간이 증가함에 따라 전환율이 증가함을 알 수 있고, 50 °C의 경우가 그 증가율이 가장 높았으며 중합 시간이 길어짐에 따라 전환율의 증가폭이 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 50 °C 및 40 °C에서는 전환율 증가에 따른 자기 가속화 (autoacceleration) 때문에 전형적인 S자형의 전환율-시간 플롯을 보이고 있으나 30 °C의 경우는 상대적으로 저온에서 중합되므로 이러한 자기 가속화 현상이 나타나지 않았다. 이로부터 ADMVN을 이용한 30 °C에서의 VAc 중합은 비교적 높은 전환율에서도 안정한 반응을 할 수 있는 중합계라 판단되어진다.

Table 2는 중합 온도 30, 40 및 50 °C에서 VAc를 TBA를 용매로 하여 용액 중합한 결과이다. ADMVN은 최소 농도로 3×10^{-5} mol/mol_{VAc}가 사

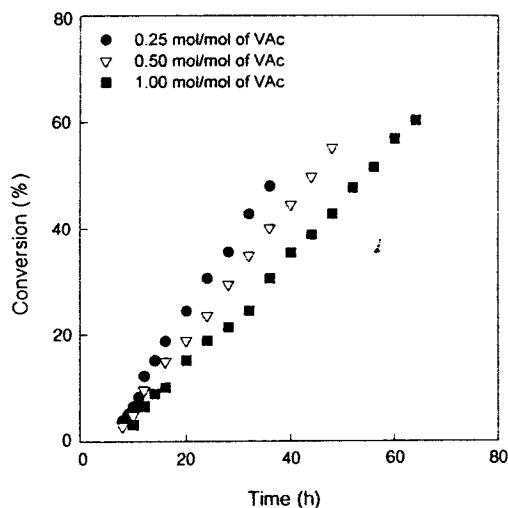


Figure 2. Conversion of VAc into PVAc at 30 °C using ADMVN concentration of 1×10^{-4} mol/mol of VAc with polymerization time.

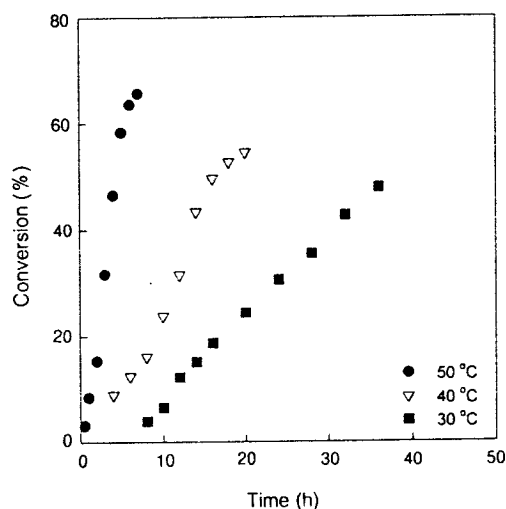


Figure 3. Conversion of VAc into PVAc with polymerization time (ADMVN concentration of 1×10^{-4} mol/mol of VAc and TBA concentration of 0.25 mol/mol of VAc).

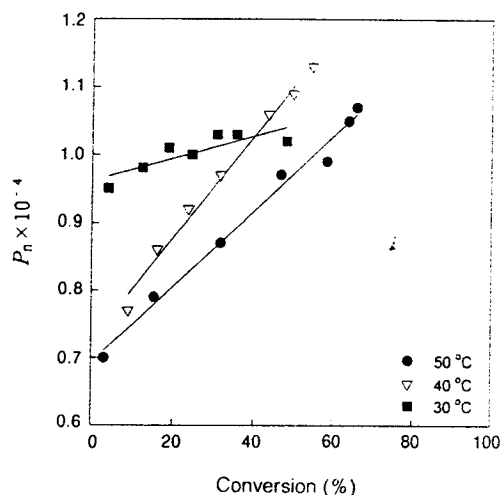
용되었는데 그 이유는 이 농도보다 더 낮은 농도에서는 중합이 효율적으로 일어나지 않았기 때문이다. PVAc의 전환율은 중합 조건에 따라 35~70%의 값을 가짐으로써 같은 조건에서 벌크중합한 경우보다 훨씬 높았고 PVA의 최고 평균 중합도는 6100으로

Table 2. Results of Solution Polymerization of VAc

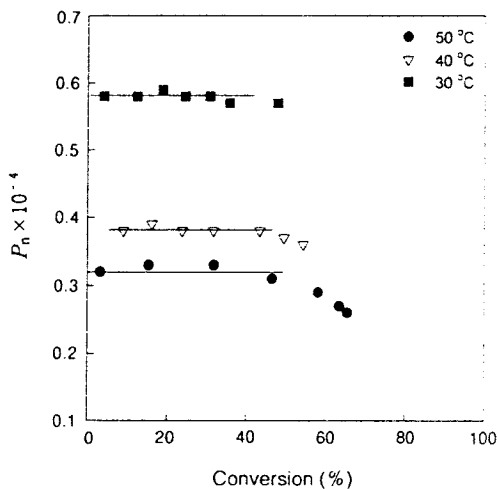
ADMVN (mol/mol of VAc)	temperature (°C)	time (hr)	conversion (%)	$P_n \times 10^{-4}$ PVAc PVA	
2×10^{-4}	50	6	68.7	1.02	0.24
1×10^{-4}	50	6	64.6	1.07	0.26
5×10^{-5}	50	8	61.9	1.08	0.27
3×10^{-5}	50	8	58.8	1.15	0.29
2×10^{-4}	40	16	55.1	1.08	0.34
1×10^{-4}	40	16	53.9	1.13	0.36
5×10^{-5}	40	20	48.1	1.18	0.39
3×10^{-5}	40	20	44.3	1.29	0.44
2×10^{-4}	30	24	42.1	0.99	0.51
1×10^{-4}	30	30	37.7	1.07	0.57
5×10^{-5}	30	30	34.5	1.08	0.61

동일한 방법으로 벌크중합한 연구 결과와⁴⁴ 비슷한 값이 얻어짐으로써 본 연구의 용액중합법은 전환율과 분자량을 동시에 상승시킬 수 있는 우수한 방법임을 알 수 있다. 일반적으로 용액중합은 중합시 점도 조절과 온도 유지가 용이하여 벌크중합에 비하여 높은 전환율을 얻을 수 있으나 용매로의 사슬이동에 의해 분자량이 저하한다는 단점이 있다. 그러나 본 연구에서는 ADMVN을 사용하여 50 °C 이하의 저온에서 가능한 한 낮은 개시제 농도로 중합을 실시함으로써 가지생성반응 및 종결반응 등의 부반응을 최소화하여 높은 전환율과 분자량을 갖는 PVA를 합성할 수 있었다.

ADMVN의 농도를 1×10^{-4} mol/mol_{VAc}로 하여 각각의 중합 온도에서 중합한 PVAc의 전환율에 따른 평균 중합도의 변화를 Figure 4(a)에 나타내었다. 50 °C 및 40 °C에서 중합된 PVAc는 전환율에 따라 7000~11000 사이의 평균 중합도를 가지며 전환율에 따른 평균 중합도의 증가 경향이 뚜렷한 반면, 30 °C에서 중합된 PVAc의 경우 낮은 전환율에서도 높은 평균 중합도를 가졌고 전환율에 따른 증가는 50 °C의 경우에 비하여 상대적으로 낮음을 알 수 있다. Figure 4(b)는 ADMVN의 농도를 1×10^{-4} mol/mol_{VAc}로 하여 각각의 중합 온도에서 중합한 PVAc를 완전히 비누화하여 제조한 PVA의 평균 중합도를 전환율에 따라 나타낸 것이다. 각 온도별로 공히 30% 이하의 전환율에서는 전환율의 증가에 따른 PVAc의 평균 중합도와는 관계없이 PVA의 평균 중합도는 거의 일정하나, 50 °C의 경우 30% 이상의



(a)



(b)

Figure 4. (P_n)s of PVAc (a) and PVA (b) obtained at three different polymerization temperatures with conversions (ADMVN concentration of 1×10^{-4} mol/mol of VAc and solvent concentration of 0.25 mol/mol of VAc).

전환율에서 감소 경향이 두드러졌으며, 반대로 30 °C의 경우 PVA의 평균 중합도는 전환율에 관계없이 거의 일정하였다. 일반적으로 VAc 중합에 있어서 전환율이 낮은 범위에서는 중합시 성장 라디칼과 단량체 또는 용매와의 라디칼 사슬이동이 발생하는 반면 전환율이 높아짐에 따라 이들 사슬이동보다는 성

장 라디칼과 고분자간의 사슬이동이 주로 발생하기 때문에 종결반응 및 가지생성반응이 빈번해진다. 또한 VAc의 중합 온도가 낮아지면 얻어지는 PVA의 교대배열성, 분자량 및 선형성이 우수해지고 높은 온도에서 중합하면 주로 불균등화(disproportionation) 정지반응을 하는데 반하여 온도가 낮아질수록 재결합(recombination)에 의한 정지반응의 비율이 증가한다고 알려져 있다.^{2,4} 이로부터 높은 중합 온도에서 얻어지는 PVAc를 비누화하여 얻은 PVA의 평균 중합도는 저온에서 중합한 경우보다 상대적으로 전환률 증가에 따른 감소 폭이 큼을 알 수 있다.

단량체의 농도를 달리하여 중합한 PVAc와 이를 비누화하여 얻은 PVA의 전환률에 따른 평균 중합도를 Figure 5에서 나타내었다. PVAc의 경우, 용매에 대한 단량체의 농도가 4.0 mol/mol로 가장 클 때 10% 이하의 낮은 전환률에서도 9000 이상의 큰 중합도를 갖는 고분자를 합성할 수 있었으나 전환률의 증가에 따른 중합도의 상승은 미약하였다. 반면에 단량체의 농도가 작은 경우에는 전환률 증가에 따른 PVAc의 평균 중합도의 상승이 컸는데, 이는 사슬이동 반응 때문에 가지화 반응이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. PVA의 경우, 단량체의 농도가 높을수록 평균 중합도가 상승하는 경향을 보였으며 전환률이 증가하여도 PVA의 평균 중합도는 일정하거나 단량체의 농도가 낮은 경우에는 조금씩 감소하였다. 이는 Figure 4에서 나타난 중합온도에 따른 경향과 유사한 것으로서 단량체의 농도가 낮을수록 전환률의 증가에 따른 사슬이동에 의한 가지생성 및 종결반응이 촉진되기 때문이라고 생각된다. 따라서 높은 전환률로 중합도가 높은 PVA를 합성하기 위해서는 단량체의 농도를 적절하게 높이는 것이 효과적임을 알 수 있다.

TBA를 용매로 VAc를 서로 다른 중합 온도에서 용액중합할 때 ADMVN의 농도에 대한 PVAc 및 PVA의 평균 중합도를 Table 3에서 나타내었다. 평균 중합도에 미치는 개시제 농도의 효과만을 정확히 고찰하기 위하여 중합체는 모두 전환률 약 30%에서 얻어진 것을 이용하였다. PVAc 및 PVA 공히 개시제의 함량이 감소할수록 그의 평균 중합도가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 중합온도가 높을수록 PVAc의 평균 중합도는 증가하였으나 PVA의 평균

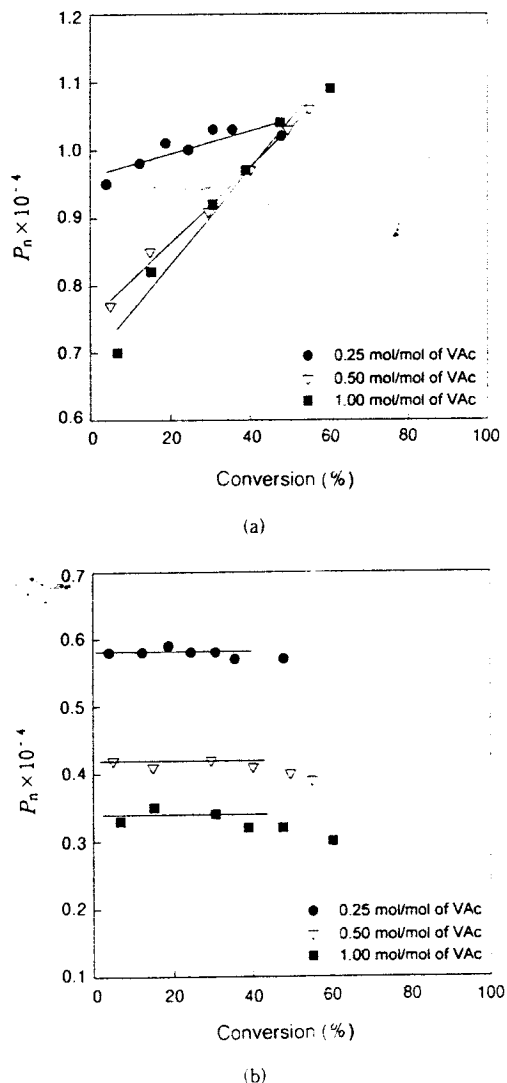
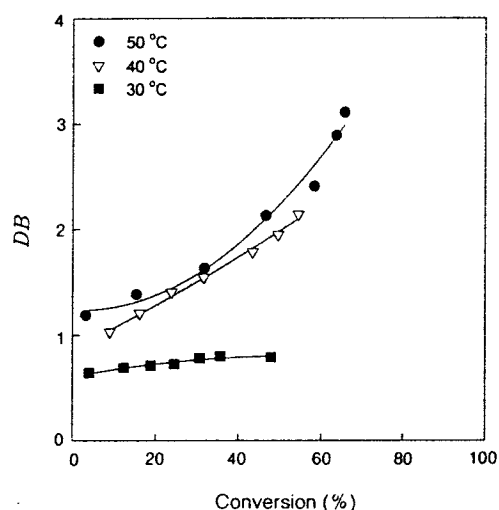


Figure 5. (P_n)s of PVAc (a) and resulting PVA (b) obtained at three different solvent concentrations with conversions (ADMVN concentration, 1×10^{-4} mol. mol of VAc).

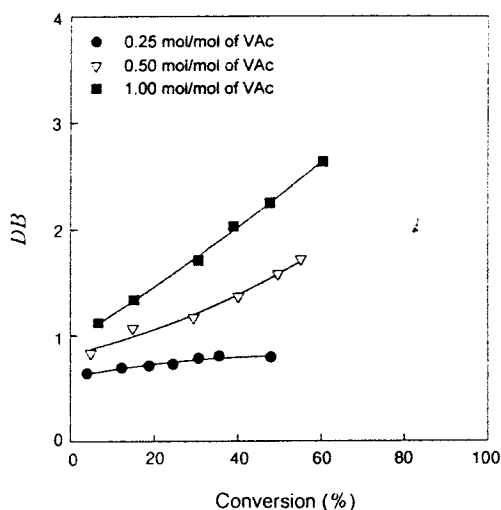
중합도는 중합온도가 낮을수록 높았다. 이는 높은 중합온도에서는 가지생성반응에 의한 평균 중합도의 증가가 두드러진 반면, 낮은 중합온도에서는 PVAc의 평균 중합도가 주로 주쇄의 성장반응에 의해 증가하므로 비누화 반응 이후에 얻어지는 PVA의 평균 중합도의 상승에 상대적으로 많은 기여를 하기 때문으로 생각된다.

Table 3. (P_n)s of PVAc and PVA Prepared at Different Polymerization Temperatures and Initiator Concentrations

ADMVN concentration (mol/mol of VAc $\times 10^5$)	$P_n \times 10^{-4}$					
	50 °C		40 °C		30 °C	
	PVAc	PVA	PVAc	PVA	PVAc	PVA
3	0.94	0.37	1.07	0.44	-	-
5	0.89	0.35	1.04	0.42	1.07	0.61
10	0.87	0.33	0.97	0.38	1.04	0.58
20	0.86	0.32	0.92	0.36	1.00	0.55
50	0.84	0.30	0.88	0.33	0.92	0.50

**Figure 6.** DB for the acetyl group of PVAc obtained at three different polymerization temperatures with conversion (ADMVN concentration of 1×10^{-4} mol/mol of VAc and solvent concentration of 0.25 mol/mol of VAc).

PVAc의 선형성을 간접적으로 파악하기 위해서는 아세틸기에 대한 가지화도를 사용하는데 이 값은 중합 온도와 전환률에 비례하고 개시 방법에도 관련이 있는 값으로서 1 이하의 값을 갖는다면 매우 우수한 선형성을 갖는 중합체라고 판단할 수 있다.⁴ Figure 6은 ADMVN의 농도를 1×10^{-4} mol/mol_{VAc}로 하여 중합된 PVAc의 전환률에 따른 가지화도를 각 중합 온도별로 나타낸 것인데, 30 °C의 경우 상대적으로 낮은 가지화도(1 이하)를 나타내고 있으며 전환률에 따라 매우 미약한 증가를 보이는 것을 알 수 있다. 반면에 40 °C 및 50 °C의 경우는 전환률이 증가함에

**Figure 7.** DB for acetyl group of PVAc obtained at three different solvent concentration with conversion (ADMVN concentration of 1×10^{-4} mol/mol of VAc and polymerization temperature of 30 °C).

따라 가지화도의 급격한 증가를 나타내고 있다. 중합 중에 PVAc에 가지가 형성되는 반응은 단량체로의 사슬이동, 고분자로의 분자간 사슬이동 및 고분자 분자내 사슬이동의 세가지인데, VAc의 용액중합에 있어서 TBA는 가장 낮은 사슬이동상수를 가지는 용매일 뿐 아니라 30 °C의 경우는 중합 속도가 매우 낮고 비교적 균일한 성장반응이 예상되므로, 이와 같은 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

Figure 7은 비슷한 전환률(약 30%)에서 얻어낸 PVAc들의 단량체 농도에 대한 가지화도의 플롯이다. 비슷한 전환률임에도 불구하고 단량체 농도가 감소할수록 가지화도가 증가하고 있다. 이는 단량체 농도가 감소할수록 주쇄의 성장반응보다는 사슬이동에 의한 가지생성반응이 빈번하게 일어나는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

Figure 8은 PVA의 평균 중합도에 대한 교대배열 다이애드기의 함량을 보인 것으로 동일 온도 및 동일 중합법에 의해 제조된 PVA들은 분자량에 무관하게 일정한 교대배열 다이애드기를 보유함을 알 수 있다. 한편, 용매의 양이 증가함에 따라 교대배열 다이애드기의 함량은 조금씩 상승하는 경향을 발견할 수 있다. VAc의 중합시 페놀 및 메탄올 등의 알코올계 중

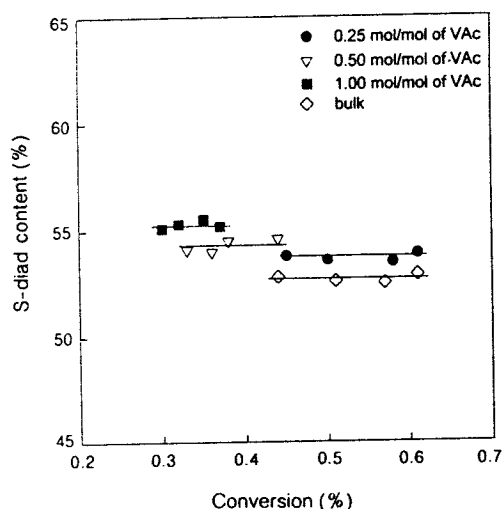


Figure 8. Relation between syndiotactic diad content and conversion of VAc into PVAc obtained at different solvent concentrations.

합용매의 경우 그들의 아세틸기와 수소결합에 기인한 입체 장애의 효과로 동일배열 사슬보다 교대배열 연쇄가 많이 생성된다고 알려져 있다.^{42,43} 본 연구에서 중합용매로 사용한 TBA 역시 알코올계 용매로서 이와 유사한 현상을 보이며 그 양이 증가할수록 PVA의 교대배열성 향상에 더 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. 또한, 최대 교대배열 다이애드기 함량 55% 정도가 얻어졌는데, 이는 동일 조건에서의 벌크 중합계 (53%)보다 높은 값이고 거의 교대배열 PVA와 혼성배열 PVA의 경계점이 되는 수치이다.²²

중합시 사슬이동, 개시 및 종결반응 등에 의해 생성되는 말단은 고분자의 색상에 매우 큰 영향을 미친다. 특히, 불균등화에 의한 종결반응에 의해서 생성된 불포화 말단은 비누화시 알데히드기로 바뀌게 되는데 이러한 알데히드 말단기의 존재로 인하여 이중결합의 공액에 의한 황변 현상이 나타나게 되어 제조되는 PVA의 명도(lightness)와 열안정성을 저하시킨다.²⁴ 따라서 본 연구에서는 중합 조건이 얻어지는 PVA의 명도에 미치는 영향을 고찰해 보았다. Figure 9는 TBA를 용매로 하여 용액중합 및 벌크중합하여 얻은 PVAc를 비누화하여 제조한 PVA 필름들의 명도 측정 결과인데 용액중합 및 벌크중합의 두 경우의 명도 차이가 거의 없는 사실로부터 TBA 용

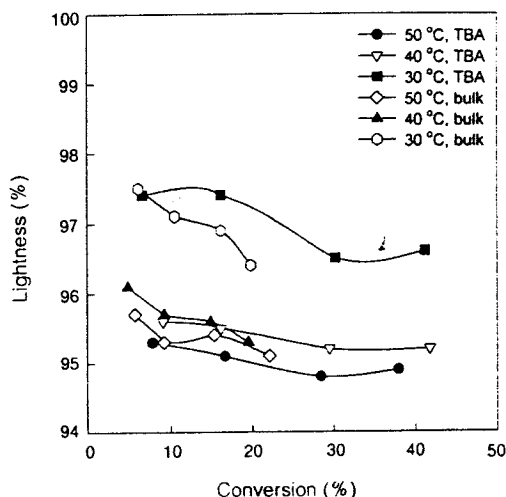


Figure 9. Effects of conversion and polymerization temperature on the lightness of PVA derived from PVAc obtained by solution polymerization in TBA and by bulk polymerization, respectively.

매에 의한 부반응 효과가 거의 없음이 확인되었다. 한편, 전환률과 중합 온도가 증가할수록 명도가 감소하는 것으로부터 말단 알데히드기가 다수 생성됨을 알 수 있다. 따라서 PVA를 각종 응용분야에 적용할 때 우수한 물성을 보유하도록 하기 위해서는 전환률과 중합 온도를 적정 수준으로 낮게 조절해야함을 알 수 있다.

결론

고분자량 PVAc 및 PVA를 제조하는데 있어서 벌크중합의 단점인 낮은 전환률을 극복하고자 VAc 단량체를 TBA를 용매로 사용하고 저온 개시제인 ADMVN으로 중합하였다. 개시제의 농도에 따른 중합속도의 의존성을 초기속도법으로 검토한 결과, 중합속도는 ADMVN 농도의 0.49승에 비례하는 것으로 나타났다. 30, 40 및 50 °C에서 용액중합된 PVAc는 35~70%의 전환률 및 10000~13000의 평균 중합도를 보였고 이를 완전히 비누화하여 평균 중합도 2400~6100의 혼성배열 PVA를 벌크중합에서보다 높은 수율로 제조하였다. 중합 온도 및 개시제의 농도가 낮아짐에 따라 그리고 단량체의 농도가 높아질수록 평균 중합도가 큰 PVAc 및 PVA가 얻

어졌고 PVA의 평균 중합도는 전환율 약 30%까지는 PVAc의 평균 중합도 증가와 관계없이 일정하였으나 전환율이 더 높아짐에 따라 감소되었다. PVA의 아세틸기에 대한 가지화도는 중합 온도, 단량체의 농도 및 개시제의 농도가 낮아짐에 따라 감소하였고 30 °C의 경우는 1.0 이하의 상당히 낮은 가지화도를 나타내었다. 제조된 PVA의 교대배열 다이애드기의 함량은 중합시 TBA의 입체장애 효과 때문에 VAc계에서는 매우 높은 값인 최대 55%가 얻어졌다. 또한 분자의 규칙성을 나타내는 명도값도 중합 온도가 낮아짐에 따라 상승하였고 벌크중합계와 거의 같은 값을 나타냄으로써 용매에 의한 부반응도 거의 없음이 확인되었다. 이로부터 TBA를 용매로 하고 ADMVN을 저온 개시제로 한 VAc의 용액중합은 고분자량 혼성배열 PVA를 고수율로 제조하는데 있어서 매우 유리한 중합 방법임이 확인되었다.

감사의 글: 본 연구는 영남대학교 지역협력 연구센터 연구비지원에 의한 결과로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. L. Marten, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", eds. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, vol. 17, p. 167-180 and p. 188, John Wiley and Sons, New York, 1985.
2. K. Toyoshima, "Polyvinyl Alcohol", ed. by C. A. Finch, p. 339-388, John Wiley and Sons, New York, 1985.
3. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", ed. by M. Lewin, p. 3-9 and p. 361-386, Marcel Dekker, New York, 1985.
4. M. Masuda, "Polyvinyl Alcohol-Development", ed. by C. A. Finch, p. 403-422 and p. 711, John Wiley and Sons, New York, 1991.
5. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3121 (1996).
6. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1259 (1997).
7. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. J.*, **30**, 424 (1998).
8. J. D. Cho, W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **32**, 6236 (1999).
9. R. Lanthier, U. S. Patent, 3,303,174 (1967).
10. A. Y. Sorokin, V. A. Kuznetsova, and T. D. Korneva, USSR Patent, 507,590 (1976).
11. M. E. Rozenberg, S. G. Nikitina, and G. I. Khvatova, USSR Patent, 594,124 (1978).
12. A. F. Nikolaev, K. V. Brlogorodskaya, N. P. Kukushkina, and O. A. Pigulevskaya, USSR Patent, 1,016,305 (1978).
13. T. C. Wu and J. C. West, US Patent, 4,463,138 (1982).
14. K. Kamiake and F. Ueda, Japan Patent, 62-064,807 (1987).
15. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
16. Y. J. Kwark, W. S. Lyoo, and W. S. Ha, *Polymer J.*, **28**, 851 (1996).
17. W. S. Lyoo, S. G. Lee, J. P. Kim, S. S. Han, and C. J. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 951 (1998).
18. W. S. Lyoo, C. J. Lee, K. H. Park, N. Kim, and B. C. Kim, *Inter. J. Polym. Mater.*, **46**, 181 (2000).
19. T. Yamamoto, S. Seki, M. Hirota, and M. Kamachi, *Polym. J., Short Commun.*, **19**, 1417 (1987).
20. T. Yamamoto, S. Yoda, H. Takase, T. Saso, O. Sangen, R. Fukae, M. Kamachi, and T. Sato, *Polym. J.*, **23**, 185 (1991).
21. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 55 (1997).
22. W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31**, 4253 (1998).
23. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **40**, 497 (1999).
24. K. Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Pt. A-1*, **10**, 1481 (1972).
25. L. M. Minsk and E. W. Taylor, US Patent, 2,582,055 (1952).
26. A. Conix and J. Smets, *J. Polym. Sci.*, **10**, 525 (1953).
27. S. Okamura and T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, **17**, 428 (1955).
28. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, and R. Johnston, *J. Polym. Sci.*, **29**, 355 (1958).
29. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", p. 238, Wiley Interscience, New York, 1968.
30. M. Ueda and K. Kajitani, *Macromol. Chem.*, **108**, 138 (1967).
31. W. R. Conn and H. T. Neher, *J. Polym. Sci.*, **5**, 355 (1950).
32. J. Ukita, *Kobunshi Kagaku*, **10**, 441 (1953).
33. N. L. Zutty and F. J. Welch, *J. Polym. Sci.*, **45**, 264

- (1960).
34. K. Noro and H. Takida, *Kobunshi Kagaku*, **19**, 245 (1962).
35. K. Noro and H. Takida, Japan Patent, 37-10,593 (1962).
36. K. Hashimoto and Y. Sakaguchi, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 312 (1963).
37. K. Hashimoto and Y. Sakaguchi, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 316 (1963).
38. H. N. Friedlander, H. E. Harris, and J. G. Pritchard, *J. Polym. Sci.*, **4**, 649 (1966).
39. K. Noro and M. Okamoto, Japan Patent, 44-27,818 (1969).
40. S. S. Ivanchev, L. V. Shumnyi, V. V. Konvalenk, M. E. Rozenberg, L. L. Ezhenkova, and T. V. Trapeznikova, USSR Patent, 712,723 (1980).
41. W. S. Lyoo, Y. J. Kwark, and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 321 (1996).
42. K. Imai, T. Shiomi, N. Oda, and H. Otsuka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 3225 (1986).
43. K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, T. Kawanishi, and T. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **26**, 1962 (1988).
44. W. S. Lyoo, B. C. Kim, C. J. Lee, and W. S. Ha, *Eur. Polym. J., Short Commun.*, **33**, 785 (1997).
45. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, "Polymer Handbook", p. II/143-II/149, John Wiley and Sons, New York, 1999.
46. A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954).
47. F. A. Bovey and L. W. Jelinski, "Chain Structure and Conformation of Macromolecules", p. 61, Academic Press, New York, 1982.
48. W. S. Lyoo, B. J. Kim, and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 231 (1996).
49. B. G. Cox, "Modern Liquid Phase Kinetics", Oxford University Press, Oxford, 1994.