

Review

## 폴리비닐아세테이트의 정밀한 중합 제어 및 응용

이슬아<sup>#</sup> · 윤성영<sup>#</sup> · 이종복<sup>†</sup>

홍익대학교 바이오화학공학과

(2024년 9월 12일 접수, 2024년 11월 26일 수정, 2024년 12월 6일 채택)

## Precise Polymerization Control and Applications of Polyvinyl Acetate

Seulah Lee<sup>#</sup>, Sungyoung Yoon<sup>#</sup>, and Jongbok Lee<sup>†</sup>

Department of Biological and Chemical Engineering, Hongik University, Sejong 30016, Korea

(Received September 12, 2024; Revised November 26, 2024; Accepted December 6, 2024)

**초록:** 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc)는 무독성, 저렴한 가격, 우수한 생산성 등 많은 이점을 가진 열가소성 고분자로 다공성 물질의 접착제로 사용되며, 내황변성도 우수하여 포장재, 페인트, 의료 등 다양한 산업에 사용된다. 또한, 섬유, 필름, e-skin 및 웨어러블 센서 등 광범위한 산업에서 사용되는 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)의 주요 전구체이다. 하지만 비닐아세테이트(vinyl acetate, VAc) 단량체는 중합반응 중 생성된 라디칼(propagating radicals)의 높은 반응성에 의해 중합반응의 제어가 매우 어렵고 입체 규칙성, 주 사슬의 구조 규칙성 및 가지 사슬 생성 억제 등 고분자의 미세 구조를 제어하기 까다롭다. 본 리뷰는 PVAc 및 PVA의 분자량과 기계적 특성에 영향을 미치는 VAc의 중합 제어에 관한 다양한 중합법(free radical polymerization(FRP), reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization(RAFT))등에 대해 알아보고, 각각의 중합법이 PVAc의 분자량 및 분자량 분포 등 PVAc 중합 제어에 미치는 영향에 대해 알아보려고 한다. 또한, PVAc의 잠재적인 생분해성과 미래 첨단 산업 응용에 대해서도 다루며 고 분자량 PVAc의 대량 생산 및 환경 지속 가능성을 향상시키기 위한 추가 연구의 필요성을 부각하며 PVAc의 산업적 응용을 더욱 확장하기 위한 새로운 연구 방향을 제시한다.

**Abstract:** Polyvinyl acetate (PVAc) is a thermoplastic polymer with numerous advantages, such as being non-toxic, cost-effective, and highly productive. It is widely used as an adhesive for porous materials and offers excellent resistance to yellowing, making it applicable in various industries, including packaging, paint, and healthcare. Additionally, PVAc serves as a key precursor for polyvinyl alcohol (PVA), which is extensively used in industries like textiles, films, e-skin, and wearable sensors. However, controlling the polymerization of vinyl acetate (VAc) monomers is challenging due to the high reactivity of the radicals formed during polymerization. This makes it difficult to control the polymer's microstructure, such as stereoregularity, backbone configuration, and suppression of branch formation. This review explores various polymerization methods (e.g., free radical polymerization(FRP), reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization(RAFT)) for controlling the polymerization of VAc, analyzing their impact on PVAc molecular weight and distribution. Furthermore, it discusses the potential biodegradability of PVAc and its future applications in advanced industries, emphasizing the need for further research to enhance mass production and sustainability.

**Keywords:** polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, photo-induced electron/energy transfer reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, polyvinyl acetate copolymer.

## 서론

폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc)는 무독성, 저렴한 가격, 우수한 생산성 등 많은 이점을 가진 열가소성 고

분자이다.

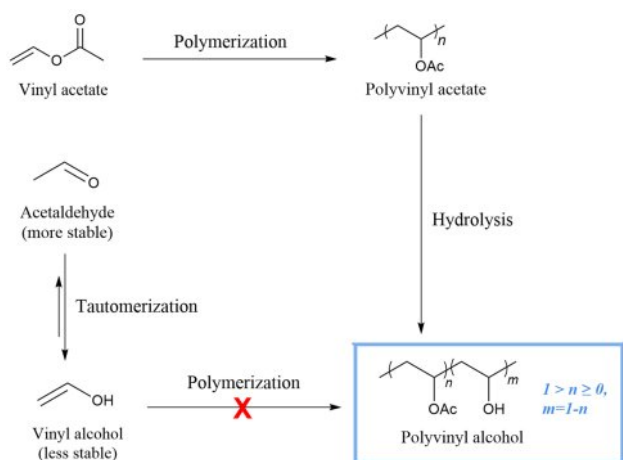
PVAc는 친유성 특성을 띠고 있어 물에는 잘 녹지 않으나 에멀션 형태로 다공성 재료(예: 나무, 종이, 옷 등)의 접착을 위한 접착제로 주로 사용되며, 내황변성이 우수하여 식품이나 화장품 등의 포장재, 코팅제, 페인트, 의료품 등 다양한 산업에 사용되고 있다.<sup>1-4</sup> 이처럼 PVAc는 그 자체만으로도 산업적 가치가 높은 물질이지만 응용 범위가 더욱 광범위한 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)의 합성을 위한 가장 효

<sup>#</sup>These authors are contributed equally.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

jlee0917@hongik.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-0086-0938

©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



**Scheme 1.** General synthetic strategy for the preparation of polyvinyl alcohol.

올적인 전구체로 사용된다.<sup>5</sup>

PVA 단량체인 비닐알코올(vinyl alcohol, VA)은 가장 단순한 enol 화합물로 상온에서 호변이성질화(tautomerization)로 인해 아세트알데히드(acetaldehyde)로 존재하여 PVA 중합을 위한 실용적인 전구체로 사용될 수 없다. 따라서, PVA는 일반적으로 PVAc와 같은 비닐에스테르계열 고분자의 알칼리성 가수분해(basic hydrolysis)를 통해 제조한다(Scheme 1). 가수분해의 정도에 따라 체인 내 아세테이트와 알코올 관능기 양을 조절할 수 있으며 이에 따라 고분자의 화학적, 물리적, 기계적 특성이 변하게 된다.

PVA는 필름 및 섬유의 형성이 쉽고, 기계적 성질 및 접착 강도가 높으며 물에 대한 용해도가 우수하여 다양한 산업에 필수적인 고분자로 활용된다. 더 나아가 PVA는 electric skins, wearable sensors 등에도 사용이 되고 있어 의료 및 스포츠 분야 등 미래 첨단 산업 분야에서도 중추적인 역할을 하고 있다.<sup>5-10</sup>

PVA는 물에 녹는 몇 안 되는 비닐 중합체 중 하나로, 섬유 및 종이 산업 등 실생활에서 많이 사용되며, 대표적인 비에스테르계 생분해성 고분자로 여겨진다.<sup>11,12</sup> 1936년, 식물병원성 균류인 *Fusarium lini*가 PVA를 만나면 탈수효소에 의한 세포 외 공격을 하게 되고,<sup>13</sup> 그 결과 이산화탄소와 물을 생성하면서 PVA 생분해가 진행되는 것을 관찰할 수 있었다.<sup>14</sup> 미생물에 의한 PVA 분해 연구는 1970년대 초에 시작되었으며, PVA는 호기성 및 혐기성 조건 모두에서 생분해가 진행되는 것이 밝혀졌다.<sup>15,16</sup> PVA 생분해는 효소가 산화 과정을 촉매하고 비닐 알코올 중합체의 탄소 골격을 부수는 무작위 사슬 절단으로 인한 것이다.<sup>17</sup> 폴리머의 절단을 담당하는 효소는 산화효소<sup>18,19</sup> 또는 가수분해효소인 것으로 나타났다.<sup>20</sup> 이러한 효소 시스템을 활용한 다양한 유기체들이 여러 환경에서 PVA를 효과적으로 분해하는 연구가 계속 진행 중이다.

PVA는 상용고분자로 약 100년 동안 생산/활용되어왔으며, 이를 위한 합성법 및 생산공정은 이미 성숙단계라고 할 수

있다. PVA의 주요 활용 분야인 접착제 및 필름 분야는 고분자의 미세한 제어(좁은 분자량 분포 등)가 필수적으로 동반되지 않아도 사용이 가능한 분야이므로 생산되는 PVA는 일반적으로 매우 넓은 분자량 분포를 갖고 있다.<sup>21,22</sup> 하지만 PVA는 분자량(molecular weight,  $M_w$ ) 및 다분산지수(polydispersity index, PDI), 중합도(degree of polymerization, DP)에 따라 용해도, 점도 등의 성질이 바뀔 수 있으며, 이로 인해 인장 강도, 신장도, 내마모성, 투명성 및 내화학성 등의 특성을 더 향상시킬 수 있다. 이러한 특성 변화를 이용한다면 광범위한 분야에 활용될 수 있기 때문에 이에 대한 중합 제어는 중요하다.<sup>5,21,23</sup>

앞서 설명했던 것과 같이 VAc는 PVA의 대표적인 전구체이다. 하지만 일반적인 비닐계 단량체들과는 다르게 컨주게이션이 끊어진 비닐 아세테이트(vinyl acetate, VAc) 단량체는 중합반응 중 생성된 말단 자유 라디칼(propagating radicals)의 높은 반응성에 의해 중합반응의 제어가 매우 어려우며, 이는 PVAc의 넓은 분자량 분포 및 사슬이동 반응(chain transfer)을 통한 가지사슬의 생성 등을 야기한다. 또한, 입체규칙성, 주사슬의 구조규칙성(*i.e.* head-to-tail configuration) 등 고분자의 미세 구조를 제어하는 것도 까다롭다. 앞서 언급한 것과 같이 PVA는 PVAc의 가수분해를 통해 합성하기 때문에 PVAc의 중합제어는 결과적으로 제어된 PVA 합성을 위해 필수적이다.<sup>24</sup>

본 논문은 산업적 가치가 뛰어난 PVA의 효과적인 중합 제어를 위해 전구체인 PVAc의 중합 제어 방법에 대해 알아보려 하며, 산업 고도화에 따른 다기능 융합 소재의 요구가 더욱 가속화되고 있는 상황에서 PVAc 및 PVA 또한 다른 물질과 결합하여 다양한 분야에서 공중합체로 활용되는 사례도 함께 알아보려 한다.

## 폴리비닐아세테이트 중합법

**Free Radical Polymerization(FRP).** FRP는 활성중심이 되는 말단 자유 라디칼 반응성 자리에 불포화 단량체 분자가 연속적으로 첨가되어 성장하는 방식의 중합이며, 라디칼 생성이 느리지만 빠르게 종결되는 특징을 가진 고분자 중합의 유형 중 하나로, vinyl 계 고분자 중합에서 가장 보편적인 방법이다.<sup>25,26</sup>

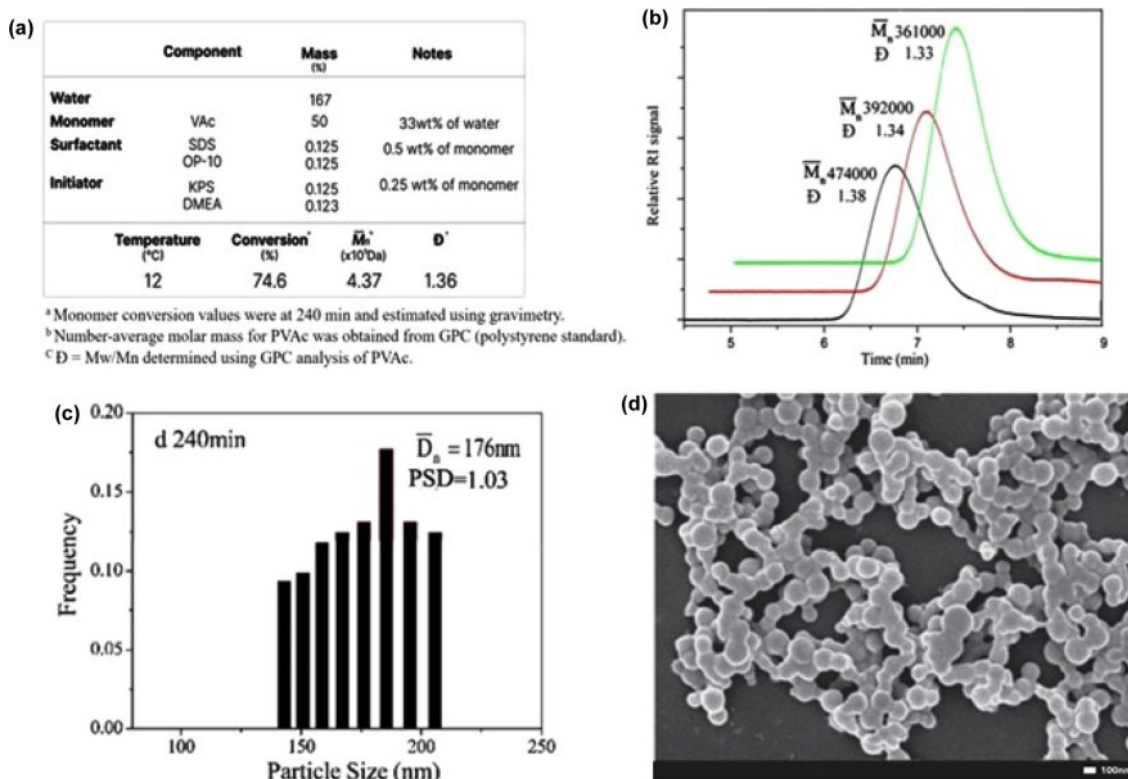
VAc는 비공액 단량체 중 반응성이 높아 중합 속도가 빠르기 때문에 라디칼 생성이 느리면서 반응 종결이 빠르게 진행되는 FRP로는 제어하기 어렵다.<sup>27</sup> 따라서, VAc를 제어하기 위해서는 라디칼 농도를 매우 낮게 유지하는 방법 및 중합 속도를 낮추는 방법 등이 있다. 하지만 위의 방법들을 사용할 경우 라디칼의 생성이 너무 느려져 중합체 형성이 시작되지 않을 수 있기 때문에 FRP는 VAc 중합을 제어하기에 효과적이지 않다고 알려져 있다.<sup>27,28</sup> Wang 연구팀은 산화 환원 개시 시스템을 사용하여 FRP의 문제점을 보완하여 PVAc를 효과적으로 중합제어 하고자 했다.<sup>28</sup> 연구팀은 개발한 산화 환원 개시

시스템(potassium persulfate(KPS)/*N,N*-dimethylethanolamine (DMEA))이 저온에서도 반응할 수 있기 때문에 사슬 이동을 억제하는 데 도움이 될 것으로 예상했으며, 결과적으로 높은 분자량과 낮은 PDI를 갖는 PVAc 합성이 가능했다. 산화 환원 개시제인 KPS/DMEA를 사용하여 중합할 시 산화 환원 반응이 일어나  $\alpha$ -아미노 라디칼이 생성되면서 중합이 시작되고,<sup>29</sup> DMEA는 산소 제거제로 사용되어 1차 라디칼을 즉시 생성하도록 하는 역할을 하기 때문에<sup>30</sup> 본 연구팀은 VAc 중합이 낮은 온도에서 효과적으로 제어될 수 있음을 보여줬다. 또한, DMEA는 유화 보조제로 사용되어 합성된 PVAc의 PDI와 직접적인 상관관계를 갖는 PVAc의 입자 크기, 입자 크기 분포(particle size distribution, PSD)를 효과적으로 제어할 수 있음을 보여줬다.

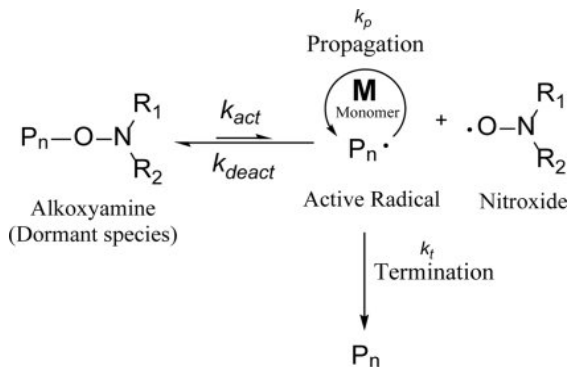
본 연구팀은 KPS/DMEA 산화 환원 시스템을 사용하여 12 °C에서 약 240분 반응을 진행시켰을 때, 전환율 약 75%, 수 평균 분자량( $M_n$ ) = 437000 g/mol, PDI( $M_w/M_n$ ) = 1.36으로 고분자량 및 상대적으로 낮은 분자량 분포를 갖는 PVAc를 합성할 수 있었고, 이때 입자크기는 약 176 nm로 확인되었다 (Figure 1). 또한, 시간이 경과됨에 따라 좁은 PSD를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, emulsifier 대비 monomer의 양에 따른 결과를 보았을 때 그 양이 적어질수록 효과적인 제어가 가능

하다는 것을 확인할 수 있었다. 해당 연구는 다른 중합 방법과 비교하였을 때 FRP 중합법을 이용하여 비교적 간단하게 PVAc를 제어할 수 있음을 보여줬으며, 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 개시제를 이용한다는 점에서 높은 산업화의 가능성을 보여주고 있다.

**Controlled Radical Polymerization(CRP).** CRP는 중합에서의 개시 반응이 빠르게 동시다발적으로 발생한다는 특징을 가진 중합법이다.<sup>31-33</sup> FRP와 CRP는 라디칼을 활성종으로 이용한다는 공통점을 가지지만, 성장하는 사슬의 수명이 매우 짧은 FRP와 다르게 CRP는 주 활성종이 비활성화 상태(dormant state)이며, 라디칼이 간헐적으로 활성화되기 때문에 사슬의 수명이 더 길다는 점, 개시반응 및 사슬 성장 속도(initiation and propagation rate)가 매우 빠르다는 점, 최종적으로 사슬 구조를 정밀하게 제어하는 것이 가능하다는 점 등 FRP 대비 여러가지 이점을 가진다.<sup>27</sup> 또한 CRP는 전파 라디칼(propagating radicals)과 휴면종(dormant species) 사이의 동적 평형이 이루어지기 때문에 사슬 길이, 단량체의 분포 등 중요한 고분자 특성을 효과적으로 제어할 수 있으며, VAc와 같이 반응성이 높아 분자량 및 PDI 제어가 어려운 단량체는 CRP를 통해 온화한 조건에서 제어할 수 있음을 확인할 수 있다.<sup>34</sup> 이 챗터에선 CRP를 적용한 효과적인 PVAc 중합 제어의 사례를 알아보고 각 중합법의



**Figure 1.** (a) Emulsion polymerization condition of VAc; (b) GPC profiles for three representative samples of PVAc at 20, 50 and 80% conversion from right to left obtained; (c) size distribution of PVAc emulsion at 240 min using DLS; (d) SEM images (x30000) of PVAc particles. Reproduced with permission from Ref. 28, Guan, Y. *et al.*, *Polym. Int.*, **2016**, 65, 1382-1386. ©2016, Wiley.



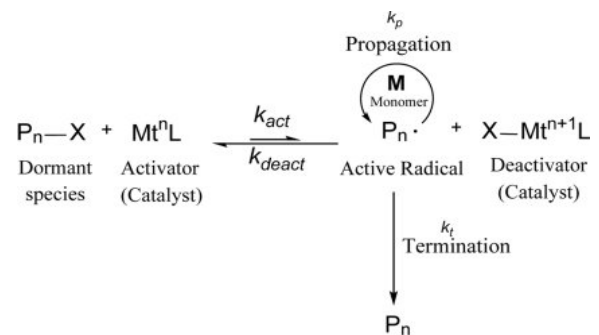
Scheme 2. General polymerization mechanism of NMP.

특징을 알아보하고자 한다.

**Nitroxide-Medicated Radical Polymerization(NMP).** NMP는 입체화학의 제어가 우수하고, 라디칼을 안정시키는 nitroxide 그룹을 통해 말단의 라디칼을 보호함으로써, 중합 과정에서의 종결 및 사슬 이동 반응을 억제할 수 있는 특징을 지닌 중합법이다(Scheme 2).<sup>35,36</sup>

그러나, NMP를 이용한 VAc의 단독 중합 제어는 효과적이지 않아 일반적으로 적용되지 않는다. 그 이유는 초기 형성된 올리고머 사슬이 nitroxide에 의해 비가역적으로 포획되고, 사슬 말단의 C-ON 결합이 온화한 온도 조건에서 균일 분해(homolysis)가 되지 않아 전파를 유리하게 하는 macroradical을 형성하지 못하기 때문이다. Matyjaszewski 연구팀은 'Bu<sub>3</sub>Al(TiBA)/2,2'-bipyridine(bpy)/TEMPO의 복합체를 개시제로 사용하여 VAc를 제어할 수 있다는 연구를 처음 발표하였지만,<sup>37</sup> 추후 발표된 논문에 의하면 위 개시제를 사용하였을 때, 상온에서 controlled polymerization 특성은 확인하기 어려웠으며, 반응 중간 생성물이 복잡하고 반응 재현이 어렵다고 보고하였다. 다만, -78 °C에서는 어느정도 controlled polymerization의 특성을 보여주긴 했으나 음이온 배위 메커니즘(anionic coordinative mechanism)에 의해 진행된 것으로 보였다.

Yoshida는 AIBN을 개시제로 사용하고 bis(alkylphenyl)-iodonium hexafluorophosphate(BAI) 존재 하에 4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(MTEMPO) 또는 1-(cyano-1-methylethoxy)-4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine(CMTMP)를 사용하여 500 W 고압 수은 램프 조사 하에 nitroxide-mediated photo-living radical polymerization을 진행했다.<sup>38</sup> 그 결과, MTEMPO의 경우 AIBN과 BAI 모두에 의해 경쟁적인 개시반응이 진행되어 중합반응의 제어가 되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 반면, CMTMP의 경우 BAI에 의해 중합이 가속화되는 것을 확인할 수 있었고, 상온에서 2시간 반응을 진행시켰을 때, 약 70%의 전환율을 보이며 PVAc ( $M_n = 38700$  g/mol, PDI = 2.09)를 성공적으로 중합하였다. 또한, 중합은 1차 시간-전환율 및 전환율-분자량 선형 증가의 관찰로 controlled polymerization의 특성을 보여주었고, 빛의



Scheme 3. General polymerization mechanism of ATRP.

조사 중단에 제어되는 결과를 통해 TEMPO 유도체 기반 photo-mediated radical polymerization을 사용하여 성공적인 PVAc의 합성을 보여줬다. 하지만, 분자량 및 분자량 분포 등 정밀한 VAc 중합제어는 달성하지 못했다.

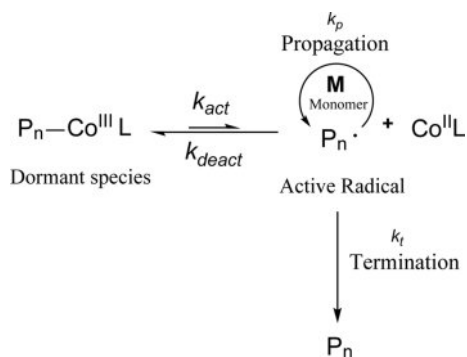
**Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP).** ATRP는 알킬 할로겐화합물 (R-X, alkyl halide)을 개시제로 사용하고 Cu, Fe, Ru, Ni과 같은 전이금속착화합물(transition metal complex)을 촉매로 사용한다.<sup>33,39,40</sup> 개시제(R-X)와 휴면종(P<sub>n</sub>-X)의 할로겐 원자가 낮은 산화상태에서 전이금속착화합물에 의해 분해되어 활성 라디칼(R· 및 P<sub>n</sub>·)을 생성하며, 이때 전이금속착화합물은 더 높은 산화상태로 바뀌고 중합이 진행된다(Scheme 3).<sup>33,41-43</sup>

하지만 ATRP 중합법 역시 VAc 중합에는 적절하지 않다는 여러 연구 결과들이 보고되어 있으며,<sup>44,45</sup> 이 중합법이 PVAc 중합에 효과적이지 못한 주된 이유는 휴면 중인 PVAc 사슬의 탄소-할로겐 결합(C-Br 또는 C-Cl)이 너무 강하기 때문에 ATRP 촉매가 균질적으로 활성화하지 못하기 때문이다. 이로 인해, 매우 낮은 활성화 상수( $k_{act}$ )를 초래하게 되며, 그 결과 낮은 ATRP 평형 상수( $K_{eq}$ )에 의해 중합에 어려움이 있다.<sup>46</sup> 심지어 고도로 활성화되어 중합에 효과적이라 알려진 ATRP 촉매, CuBr/tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me<sub>6</sub>TREN)는 VAc 중합에서는 온화한 물질로 작용해 제어에 효과적이지 못하며, 이 촉매를 사용하였을 때 VAc 전파 라디칼은 안정화되지 않아 반응성이 높고 사슬 전달 및 종결 반응에 취약하다는 문제점을 가져 PVAc 중합에는 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다.<sup>47</sup> 이러한 문제점을 가진 ATRP를 이용하여 2008년 Shen 연구팀은 copper halide/2,2':6',2"-terpyridine(CuBr/tPy or CuCl/tPy)의 활성화된 ATRP 촉매 시스템을 사용해 PVAc 중합을 시도하였다.<sup>47</sup> 본 연구팀은 ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB)를 개시제로 사용했으며 [VAc]:[EBiB]:[CuCl/tPy] = 150:1:1 비율로 70 °C에서 10시간 반응하여 성공적으로 PVAc ( $M_n = 13300$  g/mol, PDI = 1.69, 전환율 80%)를 합성할 수 있었다. 비록 상대적으로 넓은 분자량 분포를 갖는 등 중합제어 측면에서는 아쉬운 결과를 보여주고 있지만 단량체 전환, 자가 사슬연장을 통한 블록 공중합체(block copolymer)의 분

자량이 선형적으로 증가함을 확인하는 등 긍정적인 결과를 확인하였다. ATRP는 여전히 PVAc 합성을 위한 주요 중합방법으로 자리잡진 않았지만, 촉매의 안정성, 활성화도, 새로운 리간드 및 개시제 등 촉매 시스템의 개발을 통해 PVAc 합성에서의 ATRP가 갖는 한계를 극복할 수 있는 가능성이 분명히 존재한다.

**Cobalt Mediated Radical Polymerization(CMRP).** CMRP는 중합 제어에 매우 효과적인 방법이었으나, 1980년대 아크릴계 단량체 중합에만 적용이 가능해 초기에는 널리 알려지지 못한 중합 방법이다.<sup>48,51</sup> VAc 중합도 시도했지만 VAc는 매우 활동적인 라디칼로 인해 비 가역적인 반응이 생성되어 평형이 완전히 휴면 상태로 이동하기 때문에 이 시기에는 CMRP로 PVAc를 제어할 수 없었다.<sup>52</sup> 하지만 그 이후, bis(acetylacetonato)cobalt(II) (Co(acac)<sub>2</sub>)를 촉매로 사용한 CMRP는 VAc와 같은 비활성 단량체를 중합하는데 매우 효과적임이 밝혀져 널리 알려지기 시작했다(Scheme 4).<sup>48,52-54</sup> CMRP는 일반적으로 열, 광에 의해 P<sub>n</sub>-Co(III) 결합의 homolytic cleavage가 일어나며, 이로 인해 활성 라디칼(P<sub>n</sub>·)이 생성된다.<sup>53,55</sup> 이때, 활성 라디칼은 단량체와 반응하여 중합이 진행되고, 고분자 라디칼은 Co(II)와 반응하여 휴면종을 생성하며 일시적으로 비활성화된다. Co(III) 착물과 결합된 비활성 휴면종은 낮은 Co-C 결합 세기에 의해 다시 활성화될 수 있으며, 중합체는 다음 가역적 비활성화가 일어날 때까지 성장하게 된다.<sup>53</sup> 최근까지 CMRP는 Co-C 결합의 homolytic cleavage를 기초로 한 가역적인 종결 반응으로 설명되었지만, 특정한 조건에서 degenerative chain transfer가 일어나는 것이 밝혀졌다.<sup>50,56</sup>

Jérôme 연구팀은 이를 이용하여 상업적으로 이용 가능하고 저렴하다는 특징을 가지는 Co(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 사용하고 2,2'-azo-bis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile) (V-70)을 개시제로 사용하여 PVAc 중합 제어에 대한 연구를 진행했다.<sup>52</sup> [VAc]:[Co(acac)<sub>2</sub>]:[V-70] = 2168:6.5:1 비율로, 30 °C에서 14시간 벌크 중합반응을 통해 PVAc의 성공적인 중합 제어를 보고하였다. 특히 저 분자량 PVAc의 경우 PDI가 약 1.1-1.2로 우수한 제어가 가능한 것을 확인하였다. 또한, M<sub>n</sub> = 99000 g/mol, PDI = 1.33을 갖는 고 분자량 PVAc를 성공적으로 합성할 수



Scheme 4. General polymerization mechanism of CMRP.

있음을 보여줬다. PVAc 합성에서 CMRP의 우수한 제어결과는 Debuigne 연구팀의 NMR 분광법과 이론적 계산을 통해 밝혀졌다.<sup>49</sup> 일반적으로 라디칼 중합에서 부반응에 의해 생성되는 head-to-head(H-H) 라디칼은 정상적인 head-to-tail(H-T) 배열에 의해 생성된 휴면종에 비해 더 안정적인 휴면종을 생성한다. 이와 같은 부반응은 활성 라디칼로의 재활성화가 어렵고, 결과적으로 중합 속도가 느려지거나 억제되고 고 분자량으로의 성장 억제 및 분자량 분포의 증가를 야기한다. 하지만, NMR 분광법을 활용하여 동일 실험 조건에서 Co(acac)<sub>2</sub>를 사용한 CMRP와 FRP를 비교했을때, 유사한 비율의 H-H 배열을 관찰할 수 있었고, H-H 배열로 인해 반응의 종결이 진행됐음을 나타내는 증거인 사슬 말단의 비정상적인 H-H 배열 추적 또한 관찰되지 않았다. 이는 코발트 착물이 VAc 삽입에 있어 특정 배열 모드에 영향을 받지 않고 비슷한 속도로 재활성화됨을 반증하는 결과이다. 더욱이, DFT 계산을 통해 2차 H-T-Co 및 1차 H-H-Co 휴면종이 유사한 엔탈피를 갖고 있음을 확인함으로써 이로 인한 중합의 둔화 및 억제가 발생하지 않는다는 것을 밝혔다(Figure 2).

더 나아가, Jérôme 연구팀은 효과적인 개시제로 사용되었던 V-70의 낮은 열 안정성으로 인한 한계점을 극복하고자 이를 대체할 수 있는 산화 환원 시스템(redox system)에 대한 연구를 진행하였다.<sup>54</sup> 연구팀은 Co(acac)<sub>2</sub>/V-70 시스템 대신 Co(acac)<sub>2</sub> 촉매 존재하에 산화제(lauroyl peroxide(LPO) 또는 benzoyl peroxide(BPO)) 혹은 산화/환원제(LPO or BPO with ascorbic acid(AA) or citric acid(CA))를 사용하여 PVAc 중합 제어를 시도하였다. 그 결과, LPO or BPO/Co(acac)<sub>2</sub>로 중합

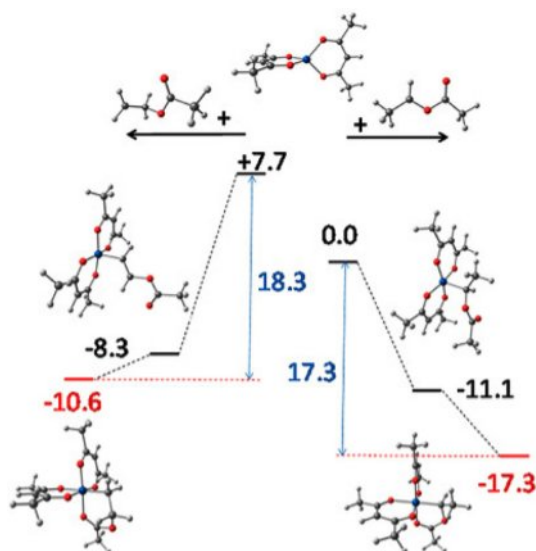


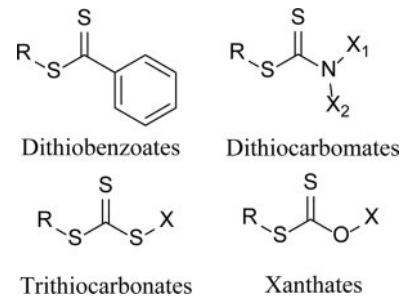
Figure 2. Relative BPW91\* enthalpies and optimized geometries of the species implicated in the deactivation process of the T and H PVAc radical models by Co(acac)<sub>2</sub>. Reproduced with permission from Ref. 49, Morin, A. N. et al., *Macromolecules*, **2013**, 46, 4303-4312. ©2013, American Chemical Society.

했을 때는 GPC 크로마토그램이 이중 모드(bimodal)로 얻어졌으나 환원제(AA, CA)를 같이 사용했을 때는  $M_n > 100000$  g/mol의 분자량을 갖는 PVAc를 PDI 약 1.3의 수준으로 얻을 수 있었다. 또한, V-70을 개시제로 사용하였을 때 보다 반응 시간이 더욱 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 다만 V-70을 사용하였 때와는 달리 이론 분자량에 비해 훨씬 큰 실험 분자량( $M_n^{theo}/M_n^{GPC} \approx 0.1$ )을 얻어 중합 개시 효율이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 일정량의  $\text{Co}(\text{acac})_2$ 가 peroxide 환원에 관여하기 때문인 것으로 보고하였다. 더욱이, 벌크 중합을 통해 고 분자량의 PVAc를 합성하게 되면 전환율이 증가함에 따라 반응 용액의 점도가 매우 높아져 반응물의 균일한 혼합이 어렵기 때문에 반응 시간이 길어질수록 분자량 분포가 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 연구팀은 산화/환원 시스템이 CMRP를 통한 PVAc 합성에 주요한 역할을 한다는 것을 첫번째로 보고하였고 이는 잘 제어된 고 분자량 PVAc의 대량 생산을 위한 주요한 합성법으로 자리잡을 수 있는 가능성을 보여줬다.

이처럼 CMRP는 PVAc 중합 제어에 우수한 특성을 보이지만, 특히 고 분자량 PVAc 중합에 있어 금속 촉매가 고분자 생성물에 남게 되는데, 이는 PVAc의 다양한 분야에서의 응용에 걸림돌이 된다. 이를 극복하고자 Sabzevari 연구팀은 CMRP 사용하여 반응과 분리, 정제 등의 추가적인 과정 없이 중합체를 생산할 수 있는 silica gel이 충전된 packed column (PC) system을 도입해 PVAc 중합에 대한 연구를 진행하였다.<sup>57</sup>  $[\text{VAc}]:[\text{Co}(\text{acac})_2]:[\text{DMF}]:[\text{BPO}] = 245:1:13:0.2$  비율로  $55^\circ\text{C}$ 에서 반응을 진행해 상대적으로 잘 제어된 PVAc( $M_n = 44000$  g/mol, PDI = 1.5)를 중합하였다. Silica gel이 충전된 PC system에서의 중합은 고분자 체인의 활성 라디칼이 silica gel의 기공에 물리적으로 갇혀 활성을 오래 유지할 수 있도록 도와 준다고 보았다. 또한, 반응의 종결 후 silica gel은 생성된 PVAc로부터 효과적으로 Co촉매를 제거할 수 있음을 보여주었다. 이를 통해 해당 시스템을 이용한 중합은 PVAc의 분자량을 효과적으로 조절함과 동시에 중합된 PVAc의 분리 및 정제 또한 효과적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 PC-CMRP 시스템의 결과는 PVAc의 연속생산을 위한 중요한 기초자료가 될 수 있으며, 더 나아가는 잘 제어된 고 분자량 PVAc의 대량 생산에 영향을 줄 것임을 예상할 수 있다.

**Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization(RAFT).** RAFT는 개시, 중합, 종결 반응이 일반적인 라디칼 중합과 유사하지만 가역적인 평형 단계가 존재한다는 특징을 가지고 있다.<sup>58</sup> 개시 단계 이후 평형단계에서 성장 라디칼( $P_n\cdot$ )이 RAFT agent인 thiocarbonylthio 화합물  $[(Z-C(=S)S-R)]$ 과 반응하여 중간 라디칼(intermediate radical)을 형성한다(Scheme 5).<sup>59,60</sup>

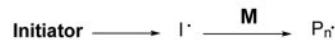
이 중간 라디칼은  $P_n\cdot$ 이 비가역적인 종결반응이 일어나지 않도록 억제해주는 역할을 하고, C=S 그룹으로 가역적으로



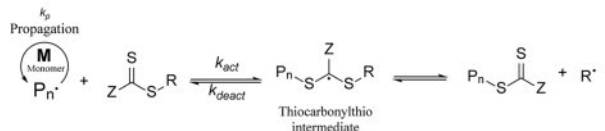
Scheme 5. Representative RAFT agents.

활성화되어 두 가지 유형으로 분해된다. 이 분해 반응을 통해  $P_n\cdot$ 이 다시 생성되고 새로운 라디칼( $R\cdot$ )도 생성된다. 다음 반응에서 새로운 라디칼에 재개시가 일어나 새로운 성장 라디칼( $P_m\cdot$ )이 형성되고, 휴면종과 활성 성장 라디칼( $P_n\cdot$ ,  $P_m\cdot$ )이 빠른 평형에 도달하게 되어 모든 사슬이 균등하게 성장할 수 있는 기회를 가지게 된다(Scheme 6). Thiocarbonylthio 화합물에서 Z 그룹은 C=S결합의 활성을 조절하고 중간 라디칼을 안정화시키는 역할을 하며, R 그룹은 C=S 결합에  $P_n\cdot$ 이 합성될 때 중합을 빠르고 효율적으로 재개할 수 있어야 하기 때문에 개시제 및 단량체 라디칼과 동일한 기능과 효율을 가지는 우수한 이탈그룹(leaving group)역할을 한다(Figure 3).<sup>58</sup> 이처럼 RAFT에서 thiocarbonylthio 화합물은 중합 제어의 매우 중요한 역할을 하지만 PVAc를 현탁 중합으로 제조할 때 RAFT agent를 첨가하면 중합이 지연이 된다는 문제점을 가지고 있으며, 반응성이 높은 RAFT agent는 느린 단변화, 지연 및 억제에 의해 PVAc 중합에서 RAFT 방법을 비효율적으로 만들고, 고농도의 RAFT agent는 소량의 응고물을 형성하기 때문에 분자량, PDI에도 영향을 끼친다는 문제점을 가

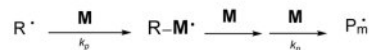
#### 1. RAFT Initiation



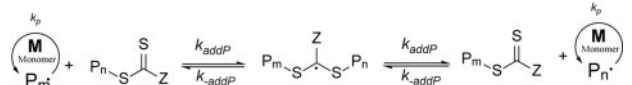
#### 2. RAFT pre-equilibrium



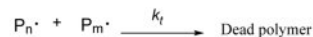
#### 3. Reinitiation and Propagation



#### 4. RAFT main equilibrium



#### 5. Termination



Scheme 6. General polymerization mechanism of RAFT.

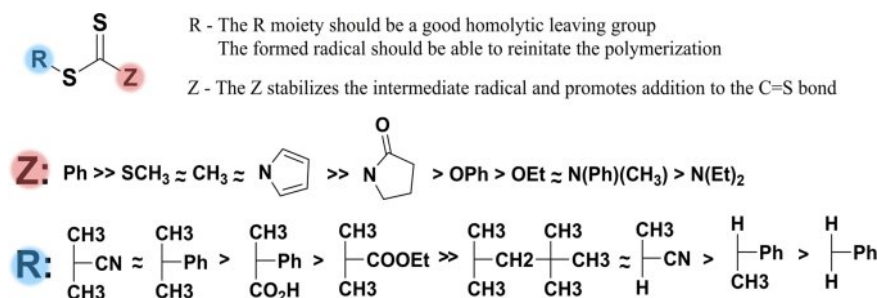


Figure 3. Representative substituents of RAFT agents and their reactivity.

지고 있어 PVAc의 효과적인 중합제어를 위한 RAFT agent 연구는 지속적으로 이루어지고 있다.<sup>61</sup>

2000년 대 초, xanthates(dithiocarbonates)를 사용한 RAFT를 이용하여 PVAc의 중합을 시도하기 시작했으며, 이는 PVAc 중합 제어에 매우 효과적이라는 연구 결과들이 나오기 시작했다.<sup>62-64</sup> 현재까지 xanthate를 이용한 RAFT는 PVAc 제어의 효과적인 중합법으로 알려져 있으며, 중합체의 구조 제어 뿐만 아니라 분자량, PDI 제어 또한 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>62,63</sup>

Barner-Kowollik 연구팀은 8종류의 각기 다른 aromatic 및 aliphatic Z 그룹을 갖는 xanthate를 사용하여 xanthate 구조가 PVAc 중합 제어에 미치는 영향에 대해 연구하였다.<sup>64</sup> 그 결과, aromatic/aliphatic xanthates 모두 농도가 증가할수록 중합 속도가 지연됨을 확인하였으며, aromatic xanthates 보다 aliphatic xanthates가 일반적으로 PVAc 중합에 더 효과적인 것을 확인했다. 특히 methyl(ethoxycarbonothioyl)sulfanyl acetate를 사용했을 때 PVAc( $M_n = 50000$  g/mol, PDI = 1.18)의 우수한 중합 제어가 가능하다.

이와 같은 xanthate를 RAFT agent로 사용한 중합법이 PVAc 제어에 효과적임이 밝혀지고 나서, xanthate 구조에서 산소(O)를 질소(N)으로 치환한 dithiocarbamates, dithiocarbamates의 황(S)을 셀레늄(Se)으로 치환한 diselenocarbamates를 RAFT agents로 사용하여 PVAc 중합 제어하는 연구들이 진행되기도 했다.<sup>61,63,65-70</sup>

Dithiocarbamates는 xanthates를 사용했을 때보다 전환율은 낮았지만 더 좁은 PDI를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었으며,<sup>65</sup> 그 중, Moad, Rizzardo, Thang 연구팀은 dithiocarbamate( $R = -CH_2CN$ ,  $Z = -N(Py)(CH_3)$ )를 RAFT agent로 사용하면 산/염기에 의한 pyridine의 형태에 따라 반응성을 조절할 수 있는 RAFT agent를 보고하였다.<sup>65</sup> 이는 산에 의해 pyridinium salt의 형태를 갖는 RAFT agent를 사용하면 더 활성화된 단량체(MMA, MA 등) 중합에 효과적이고, 염기에 의해 pyridine 형태를 갖는 RAFT agent를 사용하면 덜 활성화된 단량체 중합에 효과적임을 보고하였다. 그 결과 덜 활성화된 단량체(NVP, NVC 및 VAc)를 효과적으로 중합할 수 있었다. 하지만 VAc 중합의 경우 72시간 후에 약 54%의 전환율로 반응 효율이 좋지 않았으며 상대적으로 좁은 분자량 분포(PDI = 1.24)를

보였으나 합성된 PVAc( $M_n = 8900$  g/mol)의 분자량 또한 만족할 만한 수준은 아니었다.

Se을 도입한 diselenocarbamates에 대한 연구들을 살펴보면,<sup>67-69</sup> Coote, Destarac, Harrison 연구팀은 C-Se의 결합 에너지가 C-S의 결합에너지 보다 작아 보편적인 RAFT agent로 활용될 수 있다는 가능성을 갖고 diselenocarbamate( $R = -CH_2CN$ ,  $Z = -N(CH_3)_2$ )를 이용하여 PVAc 중합 제어를 시도했다.<sup>68</sup> 연구팀은 동일한 치환기를 갖는 ( $R = -CH_2CN$ ,  $Z = -N(CH_3)_2$ ) dithiocarbamate와 diselenocarbamate RAFT agents가 PVAc 중합에 미치는 영향을 비교 연구하였다. 그 결과, dithiocarbamate와 diselenocarbamate의 사슬 전달 상수(chain transfer constants)는 비슷했지만 diselenocarbamate RAFT agent의 경우 RAFT 주 평형 메커니즘에서 생성되는 중간 라디칼이 dithiocarbamate 보다 안정하여 종결 반응이 우세하고, 중합의 지연으로 인해 dithiocarbamate보다 약 2배정도 중합속도가 느리다는 것을 확인하였다.<sup>68</sup> Zhu 연구팀은 cyclic diselenocarbamate RAFT agent를 cyclic dithiocarbamate RAFT agent와 비교하는 연구를 진행했는데, cyclic diselenocarbamate를 사용했을 경우( $M_n = 49000$  g/mol, PDI = 1.45) cyclic dithiocarbamate를 사용했을 때( $M_n = 47000$  g/mol, PDI = 2.02)보다 좁은 분자량 분포를 보였다.<sup>69</sup> 이를 통해 Se 기반 RAFT agent의 활용 가능성을 보여줬으며, Se 기반 RAFT agent는 고분자 합성과 동시에 고분자 사슬에 셀레늄을 도입시킬 수 있는 방법으로 셀레늄을 포함한 PVAc의 잠재적인 바이오 응용 가능성을 보여줬다. 이와 같이 RAFT 중합법은 CMRP와 더불어 PVAc 중합 조절을 위한 효과적인 방법으로 여겨진다.

Photo-induced Electron/Energy Transfer RAFT(PET-RAFT). RAFT는 주로 열에 의해 개시되는 라디칼 소스를 사용하기 때문에 일반적으로 상온보다 높은 중합 온도를 필요로 한다. 하지만 빛에 의해 개시될 수 있는 광 개시제를 사용한다면 열로 인한 높은 에너지에 의해 생기는 부반응을 최소화하고 반응의 효율을 극대화할 수 있다. 최근 들어 광-기반 RAFT 반응들이 많이 시도되고 있으며, 이는 광 매개 개시에 의해 중합이 진행되어 보다 높은 효율성을 가지며, 추가적인 개시제나 촉매를 사용하지 않아 금속 복합체를 사용할 때 외부 라디칼의 첨가로 인한 오염을 피할 수 있다는 특

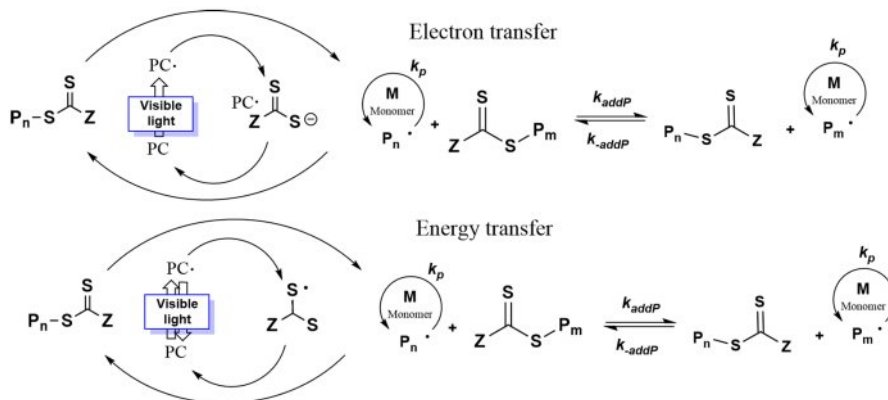
정을 갖는다. 또한, 빛의 “on”과 “off”로 중합의 조절이 가능하다.<sup>71-73</sup> 광 매개 반응에 있어 RAFT가 주목을 받을 수 있었던 이유는 주로 사용되는 RAFT agents(dithiobenzoates, trithiocarbonates 및 xanthates)인 thiocarbonylthio 화합물들은 일반적으로 강한 UV 흡수를 하는 것으로 알려져 있으며, 빛에 노출되면 개시, 전달 및 종결 수단으로 작용하는 photoiniferter로 작용할 수 있다. 하지만 자외선을 사용하게 되면 자외선의 높은 에너지에 의해 RAFT agent의 분해 등 다양한 부반응이 발생할 수 있으며, 이는 결과적으로 중합 제어에 악영향을 미친다. 최근에는 photoiniferter의 특성과 광 촉매(전이금속 혹은 유기 광촉매)를 활용한 photo-induced electron/energy transfer RAFT(PET-RAFT) 중합법이 각광을 받고 있다. PET-RAFT 중합법은 크게 전자 전달 메커니즘과 에너지 전달 메커니즘으로 설명이 가능하다(Scheme 7). 가시광선 조사 하에서 광촉매의 여기(excitation)는 thiocarbonylthio 부분으로의 전자 전달을 유발하여 라디칼을 형성하고 이후 RAFT 과정을 시작한다. 그 후 라디칼은 결국 산화된 광촉매와 상호작용하여 휴면종을 생성한다.<sup>74</sup> 에너지 전달 메커니즘의 경우 여기된 광촉매는 thiocarbonylthio 화합물에 에너지를 전달하여 중합 단량체를 위한 전과 라디칼을 생성할 뿐만 아니라 thiocarbonylthio 라디칼을 형성하여 빠르게 재결합하여 휴면 RAFT polymer 체인을 생성한다. PET-RAFT 중합반응의 메커니즘은 여기 상태의 광촉매와 RAFT agent가 어떻게 상호작용을 하는지에 따라 그 메커니즘이 달라질 수 있으며, 광촉매의 종류에 따라 서로 변할 수 있다. PET-RAFT 메커니즘에 관한 자세한 내용은 인용된 논문에 자세히 보고 되어있다.<sup>74,75</sup>

PET-RAFT는 가시광선을 사용함으로써 UV 조사에 의한 부반응을 최소화할 수 있고, 광 조사의 유무에 따른 중합의 조절(temporal control), 광촉매의 선택적 파장 흡수를 통한 직교 화학 반응(orthogonal chemical reactions)에의 활용 등 장점이 많다. Boyer 연구팀은 iridium 및 ruthenium 등 전이 금속 복합체를 광 촉매로 사용한 PET-RAFT 중합법을 처음 보고한 이후 PET-RAFT 중합법을 활용한 다양한 결과를 보고하여 매우 효율적인 중합법임을 보고하였다.<sup>73,74,76,77</sup> Boyer 연

구팀은 PVAc 중합에도 PET-RAFT를 활용하였다. 일반적인 RAFT 반응과 비슷하게 PET-RAFT의 경우에서도 thiocarbonylthio 화합물을 RAFT agent로 사용하였을 때, 더 활성화된 단량체에서 우수한 중합 제어 효과를 보여준 반면, PVAc와 같은 덜 활성화된 단량체에서는 성공적이지 못한 결과를 보여줬다. 예를 들면, blue LED( $\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$ )를 사용하여 thiocarbonylthio 화합물을 RAFT agent, *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>]를 광촉매로 사용하여 중합을 시도했지만, PVAc 중합제어는 실패했다. 하지만 xanthate를 사용하였을 때 개시가 성공적으로 일어났고 분자량 대비 전환율의 관계가 선형적인 것을 확인했으며 결과적으로  $M_n = 18000 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.20로 중합에 성공했다.<sup>73</sup> 흥미롭게도 PET-RAFT 반응은 특히 DMSO를 용매로 사용하였을 때 가장 효율이 높다고 알려져 있다. 또한, DMSO 사용 시 반응 용액의 degassing 없이 공기 중에 열린 상황에서 산소 내성 조건이 달성 가능하다.<sup>74</sup> 연구팀은 고 분자량 PVAc 중합에 PET-RAFT를 활용하기도 하였는데, 벌크 중합으로 [M]:[Xanthate]:[Ir]=5000:1:0.1 비율일 때 약 30시간 후 23%의 전환율을 갖고 PVAc ( $M_n = 101400 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.24)를 성공적으로 중합할 수 있었다.<sup>77</sup> 비록, 전환율과 반응시간은 만족스럽지 못했지만 다른 중합법들에 비해 효과적인 제어가 가능하다는 것을 보여주었다. PET-RAFT는 주로 가시광선 LED를 사용함으로써 광원의 파장 및 세기가 반응에 중요한 영향을 미친다. 즉, 반응을 표현할 때 사용한 광원의 단위시간에 단위면적 당 방출되는 광자의 수, 광자선속(photon flux)을 나타내 주는 것이 적합하다. 하지만 대부분의 논문들은 LED 광원의 출력 W를 표기하고 있는데, 광반응의 적절한 활용을 위해서는 광원의 정확한 power density를 표기하는 것이 필요하다.

## 폴리비닐아세테이트 연구동향

Continuous Photo-Flow Polymerization for PVAc. 앞서 설명한 PET-RAFT와 같은 광 매개 반응들은 다양한 장점을 갖고 최근 발전되고 있다. 하지만 배치 반응기(batch reactor)로 진행되는 반응들은 빛의 제한적인 투과 거리로 인해 대량생



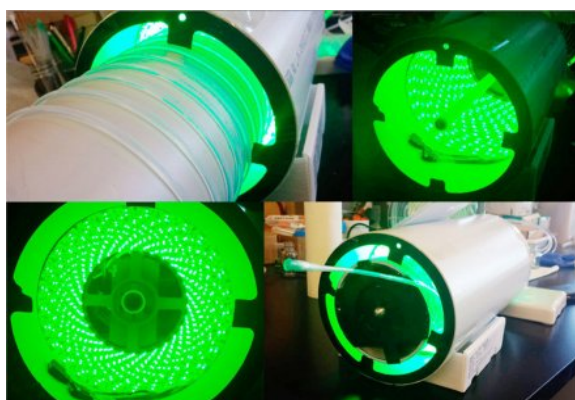
Scheme 7. General polymerization mechanism of PET-RAFT.



산을 위한 대형 반응기에서 반응물의 균일한 빛 흡수가 어렵다. 또한, 배치 간 편차(batch-to-batch variation)로 인해 대량 생산에 적합하지 않다. 이와 같은 광 매개 반응의 문제점을 극복하고자 튜빙을 사용한 연속 중합 방식(continuous photo-flow polymerization)이 최근 들어 주목을 받고 있다.<sup>78-80</sup>

유동 반응(flow reaction)의 경우, 유체가 연속적으로 흐르기 때문에 배치 반응기에 비해 효율적으로 열 전달이 가능하며, 균일하게 온도를 유지할 수 있다. 또한, 이 반응은 반응물과 촉매가 균일하게 혼합되므로 반응 속도와 수율이 높다는 특징을 가지고 조사 효율이 높아 적은 빛의 양으로도 효과적인 합성 결과를 보여 경제적인 측면에서도 유리하다는 특징을 가진다.<sup>81,82</sup> 연속 중합 방식은 일반적으로 2 mm 미만의 얇은 튜빙을 사용하여 유체가 연속적으로 흐르면서 반응이 진행된다(Figure 4). 이는 여러 반응기를 연결하여 다단계 공정을 단순화하여 고분자를 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 정밀한 온도 제어를 통해 고분자의 분자량, 분자량 분포 등을 효과적으로 제어할 수 있고 대량 생산에도 용이하다.<sup>81-84</sup> 하지만 이러한 공정은 결과에 영향을 미치는 여러 매개변수들이 존재하며, 반응시간이 길어지면 유체는 일정한 속도로 흐르지만 실제 유체가 흐르는 관 내에서는 반응물들의 체류시간이 각각 달라지기 때문에 반응 시간이 길어질 경우, 일부 반응물들이 관 내에서 오랫동안 머무르게 되어 균일한 중합 제어가 이루어지지 못해 고분자의 품질 저하를 일으킬 수 있다는 문제점을 가진다.<sup>79</sup>

Boyer 연구팀은 이에 대한 연구를 진행했고, 유동 반응기를 사용하는 중합이 광 조사 효율과 혼합성의 증가로 인해 배치 반응기를 사용한 중합보다 더 빠른 중합속도를 보여주면서 낮은 PDI를 갖는 것을 확인할 수 있다.<sup>79</sup> 하지만 반응 시간이 길어질수록 중합 제어의 한계점을 발견하였다. 이러한 단점을 극복하고자 연구팀은 유체와 기체가 구분된 구간이 존재하는 slug flow를 도입하여 유체 재순환을 일으켜 관 내 혼

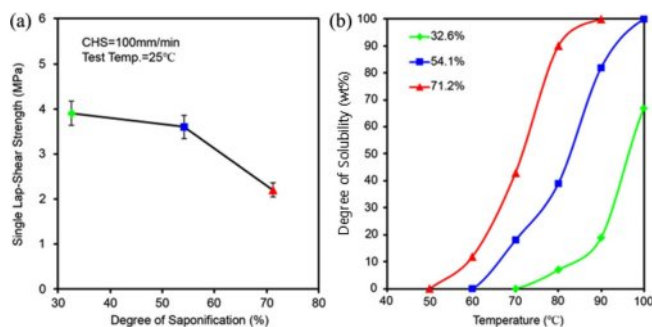


**Figure 4.** Continuous flow reactor used for polymer synthesis. Reproduced with permission from Ref. 83, Corrigan, N. *et al.*, *Macromolecules*, **2016**, 49, 6779-6789. ©2016, American Chemical Society.

합물의 체류 시간에 대한 일관성을 높이고자 하였으며, 이는 일반적인 연속 중합 반응과는 다르게 오랜 시간 동안 반응을 진행해도 일관된 분자량과 낮은 PDI를 확인함으로써 지속적으로 중합 제어가 진행됨을 확인할 수 있었다.

**Biodegradable PVAc.** PVA는 대표적인 비에스터계 생분해성 고분자로 다양한 분야에 활용되고 있지만, PVA 전구체인 PVAc는 생분해가 거의 되지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>85</sup> Vinyl 단량체의 탄소-탄소 골격은 고도로 안정해 분해를 저항하기 때문이며,<sup>86</sup> 안정한 탄소-탄소 골격을 가짐으로써 PVAc는 내구성, 내화학성이 우수하지만 분해를 저항한다는 특성으로 인해 폐기물 처리문제 및 환경 문제가 발생한다.<sup>87</sup> 이러한 문제를 해결하기 위해서는 PVAc의 생분해성을 향상시키는 것이 중요하다. 생분해성을 향상시키기 위해서는 상대적으로 덜 안정한 에스터(ester) 결합 및 탄소-산소 결합을 도입시켜 안정한 탄소-탄소 구조를 재설계하는 것이 중요하다.<sup>88</sup>

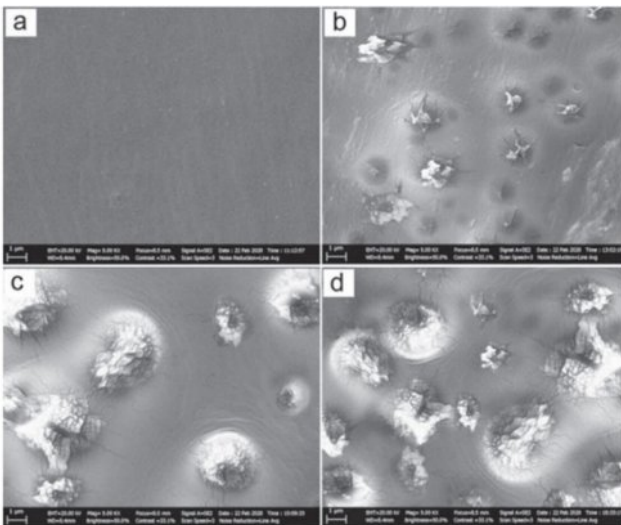
Kim 연구팀은 고체 형태로 존재하다 열을 가하면 액체상태로 변하는 접착제인 PVAc 열 용착 접착제(hot melt adhesive)에 생분해성을 부여하는 연구를 진행했으며, PVAc에 비누화 반응(saponification)을 통해 VA그룹을 도입함으로써 생분해성 뿐만 아니라 수용성 특성도 가질 것임을 예상하였다.<sup>89</sup> 해당 연구는 부분적으로 가수분해한 저 분자량 PVAc를 기반으로 하여 연구를 진행하였다. 부분적 가수분해를 통해 32.6, 54.1, 71.2% 가수분해가 진행된 PVAc를 가지고 단일 겹 전단강도(single lap-shear strength), 수용성 및 생분해성 실험을 진행하였다. 그 결과, 단일 겹 전단강도는 가수분해 정도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었으며(Figure 5(a)), 접착제와 재료의 접착면이 아니라 접착제나 재료 자체가 찢어지거나 부서지는 응집 파괴가 일어나는 경향은 감소했다. 또한, 가수분해 정도가 증가함에 따라 PVAc의 물에 대한 용해도도 증가했다(Figure 5(b)). 일반적으로 PVAc는 물에 녹지 않지만 PVA는 물에 잘 녹기 때문에 부분적으로 가수분해된 PVAc의 경우 고분자의 분자량과 고분자 사슬의 하이드록시



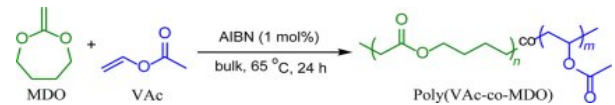
**Figure 5.** (a) Single lap-shear strength of hot-melt adhesive as a function of the degree of saponification; (b) degree of water-solubility of LMW PVAc specimens having different degrees of saponification. Reproduced with permission from Ref. 89, Kim, Y. H. *et al.*, *Mater. Res. Express*, **2020**, 7, 075301. ©2020, IOPscience.

기 함량에 따라 물에 대한 용해도가 달라지는 것을 확인해 볼 수 있다. 또한, PVAc 계열의 열 용착 접착제를 이용하여 1 mm 두께의 필름을 제조한 후 20-25 °C의 자연수에 넣어 해당 물질의 생분해성을 관찰했다. 그 결과 약 1개월 후의 모든 시편에서 육안으로 보아도 분해 과정이 뚜렷하게 관찰되었으며, 가수분해 정도가 높을수록 접착제의 생분해 속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 특히 가수분해 정도가 71.2%인 시편은 4개월 후에 완전히 생분해가 되었고, 가수분해 정도가 32.6%인 시편은 6개월 후, 완전히 생분해가 되는 모습을 확인해 볼 수 있었다. 이는 주사전자현미경을 이용하여 시편의 표면 형태를 분석해보았을 때, 물 속의 미생물들이 시편의 표면에 달라붙어 접착제의 생분해가 일어난 것을 확인할 수 있었으며, 시간이 지남에 따라 분해 정도가 증가하는 모습도 확인해 볼 수 있었다(Figure 6). 이를 통해 물에 녹지 않고 생분해 특성을 거의 갖고 있지 않는 PVAc의 구조를 변화시킴으로써 수용성 및 생분해성 특징을 갖게 할 수 있는 것으로 보아, PVAc에 대한 개질 연구는 더욱 필요하다는 것을 보여주며, PVAc는 생분해성 특성을 필수적으로 요구하는 분야에도 응용될 수 있음을 확인할 수 있다.

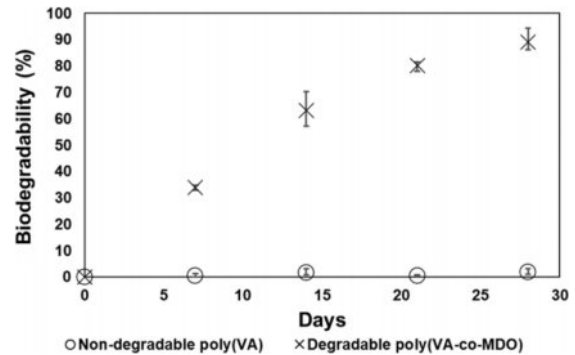
또한, Mothe 연구팀은 PVAc를 중합할 때 2-methylene-1,3-dioxepane(MDO)를 사용하여 주요 사슬에 에스터 그룹을 첨가하여 사슬이 분해할 수 있는 방법을 보고하였다(Scheme 8).<sup>90</sup> 연구팀은 PVAc, PMDO와 다양한 함량을 가진 VAc-MDO random copolymer(VAc-co-MDO)를 중합하여 MDO에 의해 생성된 에스터 결합이 생 분해성에 어떠한 변화가 발생하는지에 대한 연구를 진행했다. PVAc homopolymer 및



**Figure 6.** The surface morphology of the hot-melt adhesive with the degree of saponification of 54% after: (a) 0 day; (b) 1 week; (c) 1 month; (d) 3 months (scale bar = 1 μm). Reproduced with permission from Ref. 89, Kim, Y. H. *et al.*, *Mater. Res. Express*, **2020**, *7*, 075301. ©2020, IOPscience.



**Scheme 8.** Free radical ring-opening polymerization of MDO with VAc.

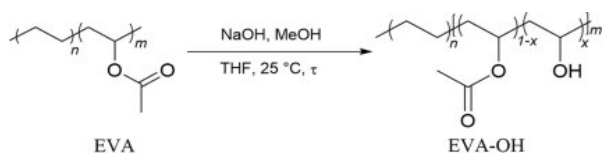


**Figure 7.** Biodegradation Closed Bottle Test (OECD 301D) results of nondegradable PVAc and degradable poly(VAc-co-MDO) using secondary effluent from domestic wastewater treatment plant, as inoculum. Reproduced with permission from Ref. 90, Mothe, S. R. *et al.*, *Next Mater.*, **2023**, *1*, 100055. ©2023, Elsevier.

poly[VAc(0.88)-co-MDO(0.12)]를 중합하여 생분해성 시험을 진행한 결과 PVAc homopolymer는 거의 분해되지 않았고, VAc-co-MDO는 약 89% 분해된 것을 확인했다(Figure 7). 이 결과를 통해 PVAc사슬에 분해 가능한 에스터 유닛의 도입이 PVAc 사슬의 생분해성을 높이는 결과를 보였다.

점점 더 엄격해지는 제한사항을 고려할 때 생분해성 플라스틱에 사용되는 접착제 또한 분해 가능한 물질의 적용이 절대적이기 때문에 PVAc의 다양한 분야 활용을 위해서는 PVAc의 생분해성 부여 및 적용 가능성에 대한 연구는 매우 중요하다. 나아가 산업에 적용 가능한 공중합체를 합성하기 위해서는 PVAc 공중합체 중합 제어는 필수이며 이는 PVAc의 우수한 중합 제어 연구가 전제되어야만 가능하다. 이러한 연구가 지속적으로 이루어지면 생체 적합성과 환경 친화성을 동시에 달성하는 데 기여할 수 있을 것임을 기대할 수 있다.

**Ethylene Vinyl Acetate(EVA) Copolymer.** Ethylene vinyl acetate(EVA)는 ethylene과 VAc의 copolymer로 ethylene 주사슬에 VAc가 랜덤으로 분포하고 있는 형태이며,<sup>91</sup> 이는 VAc의 rigidity와 low-density polyethylene(LDPE)의 flexibility 특성을 가지고 있는 thermoplastic elastomer이다. EVA는 VAc의 함량에 따라 주요 특성(녹는점, crystallinity 등)을 변화시키기 쉽고, 내노화성, 내후성, 기계적 물성이 우수하다는 특징을 가지고 있다.<sup>91-93</sup> EVA의 응용분야는 VAc 함량에 따라 다양하게 나뉘어지는데, VAc 함량이 14% 미만인 경우, LDPE와 비슷한 특징을 가져 필름이나 아스팔트 개질제로 사용되며, 15-28%인 경우에는 산소와 수분 투과성이 낮아 음식물 포장재



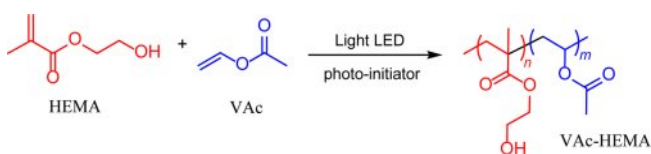
Scheme 9. EVA hydrolysis reaction.

나 가정용 플라스틱으로 사용된다. 그리고 30% 이상인 경우 녹는점이 낮고 용매에 쉽게 용해되기 때문에 접착제로 주로 사용된다.<sup>94,95</sup> 에탄올로 잘 씻어낸 EVA의 경우, 체내에서 염 증반응을 일으키지 않는다는 연구결과를 통해 약물, 호르몬 및 단백질을 전달하는 고분자 사용되며, EVA는 다양한 산업 분야에 응용되고 있음을 확인해 볼 수 있다.<sup>96-98</sup>

Fatyeyeva 연구팀은 부분적 가수분해(partially hydrolysis) 반응으로 VAc그룹을 VA그룹으로 치환한 hydrolyzed ethylene vinyl acetate (EVA-OH)를 이용하여 물 및 가스 분리 성능이 우수한 멤브레인에 대한 연구를 진행하였다(Scheme 9).<sup>99</sup> 고분자 멤브레인의 경우, 에너지 소비가 적다는 장점을 가지고 있지만, 기계적 성능이 낮아 물 및 가스 분리 분야에서의 사용은 제한적이었다. 이러한 점은 유리질 고분자(glassy polymer)를 사용하여 보완하였으나, 유리질 고분자는 투과성이 일반적으로 굉장히 낮다는 문제점을 가지고 있었고, 이에 대한 연구는 지속적으로 이루어졌다. 유리질 고분자의 이러한 문제점은 높은 투과성을 제공하는 첨가제로 고무질 고분자(rubbery polymer)를 섞어 사용하면 해결되었다. 그래서 본 연구팀은 soft한 VAc 그룹이 투과율을 높이는 역할을 하고 rigid한 VA 그룹은 분자간, 분자내의 수소 결합으로 인해서 기계적인 특성 및 투과 선택성을 향상시키는 것만 아니라 멤브레인의 친수성을 증가 시킴으로써 antifouling 성능을 증가시킬 수 있을 것임을 예상했다. 연구팀은 가수분해 반응 시간으로 통해 EVA-OH 1 (VAc 44%, VA 26%) 부터 EVA-OH 5(VAc 9%, VA 61%) 까지 5개의 각기 다른 비율로 조절하였다. 그 결과, VAc에서 VA로의 전환율이 높아질수록 VA 그룹의 분자 간 수소결합이 강해져 신장률이 낮아지고, 인장강도는 증가하는 결과를 확인할 수 있었다. 특히 EVA 및 전환율이 낮은 멤브레인을 사용한 경우 기계적 강도가 낮아 감압 하에서 멤브레인의 기계적 변형이 발생하였다. 게다가 비정질의 VAc 단위가 많을수록 더 높은 투과 플럭스(더 높은 물/가스 투과성)를 보여주는 반면, 반결정질 VA 단위는 멤브레인의 기계적 특성 및 투과 선택성을 향상시켰다. 또한 사용된 EVA-OH 기반 멤브레인은 Robeson's upper bound 선에 근접한 CO<sub>2</sub> 선택성( $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) \sim 75$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2) \sim 13$ )을 보여줬다. 이처럼 VAc 그룹의 간단한 부분 가수분해 반응을 통해 VAc/VA 그룹의 비율을 변화시켜 멤브레인의 물리적, 화학적 특성을 쉽게 조절할 수 있었으며, 이러한 장점을 통해 해당 멤브레인은 산업적으로도 응용가능 할 것으로 보여진다.<sup>99</sup>

**PVA in Drug Delivery Systems.** PVA는 생분해성 반결정 고분자로 제약분야에서 약물의 용해도를 향상시키기 위해 많이 사용되고 있다.<sup>100</sup> 또한, PVA는 친수성 약물과 소수성 약물에서 모두 유용하게 사용할 수 있어 약물 전달을 제어하는데도 사용되고 있다.<sup>101,102</sup> Korelc 연구팀은 PVA/PVAc 공중합체에서 VA그룹의 비율이 약물 전달에서 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 진행했다.<sup>103</sup> 본 연구는 PVAc의 가수분해 정도가 각기 다른 5개의 PVA/PVAc 공중합체(PVA35, PVA50, PVA74, PVA88, PVA98)를 사용하여 테스트를 진행한 결과, 앞서 설명한 것과 같이 VA 그룹의 비율이 증가할수록 우수한 필름 형성이 가능했고, 필름의 기계적 강도가 뛰어났다. 또한, 연구팀은 고혈압, 심부전, 신장 및 간 질환 치료를 위한 이노제인 hydrochlorothiazide를 함유한 PVA/PVAc 필름을 제조하여 약물 방출 실험을 진행하였는데, VA의 함량이 약물 방출 속도에 직접적인 영향을 준다는 것을 보고하였다. VA의 함량이 가장 높은 PVA98의 경우 약물이 50% 방출되는 시간( $t_{50}$ )을 측정하고 결과 약 12분이 걸린 반면, VA의 함량이 가장 낮은 PVA35는 4시간 이후에도  $t_{50}$ 이 관찰되지 않았다. 이는 분자내의 소수성 상호작용이 커져 물에서 입자 크기가 가장 큰 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 소수성 약물이 소수성 코어에 위치하게 되면 약물 방출 과정이 지연될 수 있다고 볼 수 있다. 이처럼 VA/VAc의 비율 조절을 통해 약물 방출 특성 및 용량 조절이 가능한 맞춤형 약물 전달 시스템의 가능성을 제시했다. 또한 Aouak 연구팀은 VA와 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)의 공중합체를 형성하여 고지혈증 및 심혈관계 질환 치료제인 Mevacor의 체내 이용률을 향상시키는 연구를 진행하였다(Scheme 10).<sup>104</sup>

PVAc는 소수성을 띄는 저렴하고 대중적으로 많이 사용되는 고분자로서 산성 또는 염기성 배지에서 가수분해되어 친수성 생체 고분자인 PVA로 쉽게 변형되는 특징을 가지고 있지만, 기계적 물성이 좋은 편이 아니기 때문에 비독성, 안전한 내성 등 생체적합성이 뛰어난 HEMA를 함께 사용하여 생체 적합성은 유지한 채 기계적인 물성을 향상시키고자 하였다. 해당 공중합체( $M_n = 412000 \text{ g/mol}$ ,  $\text{PDI} = 1.52$ )를 Mevacor 존재 하에 LED 램프 광원을 이용한 자유 라디칼 공중합으로 제조하였고, 이 공중합체는 pH에 따라 팽윤 용량이 크게 바뀌지 않으며, 세포 독성 실험에서 세포 생존에도 큰 영향이 미치지 않는 것을 확인하였다. 또한, 시험관 내 약물 방출 실험을 진행해보았을 때 Mevacor 0.5 wt%를 함유한 공중합체를 사용하였을 때 짧은 위장관 수송에서 가장 우수한 성능을 보인

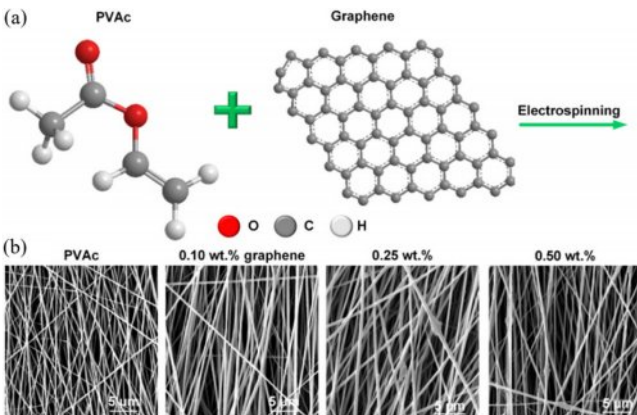


Scheme 10. Free radical copolymerization of HEMA with VAc.

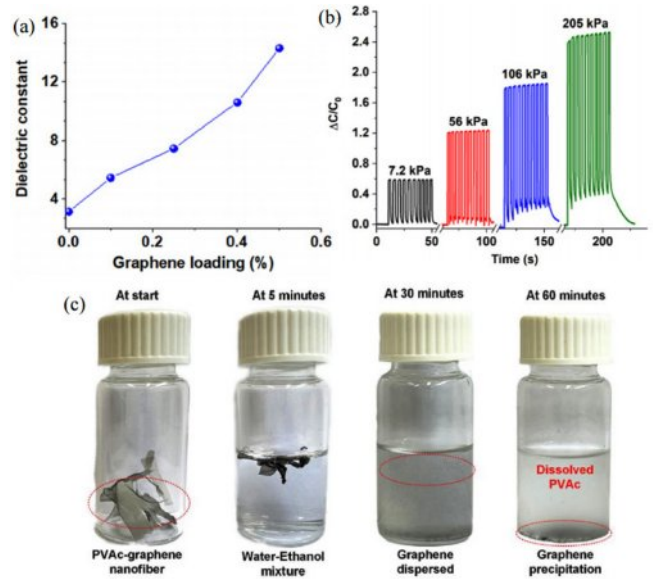
것을 확인하였으며 2.0 wt%를 함유한 공중합체를 사용하였을 시 약물의 최소 방출을 상당히 줄일 수 있었기 때문에 장기 수송에 적합하다는 결과를 얻었다. 이처럼 소수성의 PVAc체인에 PVA 혹은 PHEMA와 같은 친수성 그룹을 도입했을 때 간단하지만 우수한 약물 전달 효과를 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

**PVAc in Biosensors.** Biosensor는 외부 자극을 전기적인 신호로 변환하기 위한 전기적인 특성뿐만 아니라, 반복적인 사용에도 변함이 없어야 하며 생체적합성, 유연성, 높은 민감도 및 생분해성 등 다양한 특성들을 모두 만족해야 한다.<sup>105-107</sup>

Kottapalli 연구팀은 이러한 특성들을 만족시키는 biosensor를 제조하기 위해 우수한 전기적, 기계적인 특성과 안정성을 가진 물질인 그래핀과 독성이 없으며 유연하고, 생체에 적용 가능한 물질인 PVAc를 접목시켜 그래핀-PVAc 나노 섬유를 제조하였다.<sup>105</sup> 본 연구에서는 그래핀-PVAc 나노 섬유를 제조하기 위해 그래핀이 분산된 PVAc 용액을 전자방사기법을 사용 제조하였다(Figure 8). 그래핀의 로딩 정도가 증가할수록 유전상수(dielectric constant)가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며(Figure 9(a)), 제조된 나노 섬유는 반복적으로 부하를 주었을 때, 압력이 높아질수록 나노 섬유의 정전용량이 커지는 것을 확인해볼 수 있다. 또한, 0.25 wt%의 그래핀이 함유된 PVAc 나노 섬유에 2.7, 10, 20 N의 힘을 1000번 반복했을 때 정전용량에 차이가 없는 것을 통해 반복적인 사용으로 인한 손상이 거의 없고(Figure 9(b)), 기계적 물성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 하지만 해당 나노 섬유의 반응 시간은 0.4초, 회복 시간은 0.46초로 이전에 연구된 나노 섬유 대비 반응 및 회복 속도가 느리다는 결과도 확인할 수 있었다. 또한, 연구팀은 그래핀-PVAc 나노 섬유로 제조된 센서 소자가 시한성 전자소자(transient electronics)로의 활용 가능성을 확인하기 위해 분해성 테스트를 진행하였다. 물과 에탄올을 1:1로 섞은



**Figure 8.** (a) Chemical structure of PVAc and graphene; (b) SEM micrographs comparing the morphologies of the pristine PVAc nanofibers with the graphene-loaded PVAc nanofibers. Reproduced with permission from Ref. 105, Sengupta, D. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 22351-22366. ©2023, American Chemical Society.



**Figure 9.** (a) Plot showing the dielectric constant to graphene loading; (b) plot showing the normalized capacitance change responses of the 0.25 wt% graphene-PVAc pressure sensor for 10 cycles of four different uniaxial pressures (7.2, 56, 106, and 205 kPa); (c) photographs showing the degradation of the 0.25 wt% graphene-PVAc nanofibrous membranes at different points in time. Reproduced with permission from Ref. 105, Sengupta, D. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 22351-22366. ©2023, American Chemical Society.

용액에서 60 °C로 60분간 용해시킨 결과 그래핀은 침전되고 PVAc는 용해되는 결과를 확인할 수 있었다(Figure 9(c)). 본 연구 결과들을 통해 그래핀-PVAc 나노 섬유는 반응 및 회복 속도가 다른 센서들보다 느리다는 단점을 지니고 있지만 생체 적합성, 유연성, 우수한 기계적 강도, 민감도, 전기적 특성 및 분해성을 비롯해 biosensor로서 갖춰야 할 특징들을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 완전한 시한성 바이오 센서를 위해서는 기계적 특성이 우수하면서 수용성인 PVA, PEG 및 수용성 하이드로겔과 같은 물질로 이뤄진 포장재가 필요한 상황이다.<sup>105</sup>

## 결론 및 전망

PVAc 및 PVA는 전통적인 상업용 고분자로 다양한 분야에서 활용되고 있지만 현대 사회에서 요구하는 복합소재의 조건을 충족하기 위한 정밀한 중합 제어가 매우 어렵다. 이러한 문제는 특히 PVAc의 비공액 단량체 특성으로 인해 중합 과정에서 자유 라디칼의 제어가 어렵고, 사슬 이동 반응으로 인해 가지사슬이 생성되는 등 분자량, 분자량 분포, 구조 규칙성, 그리고 미세 구조의 제어가 까다롭다는 점에서 기인한다. 또한 PVAc는 PVA 생산을 위한 주요 전구체로 PVAc의 중합 제어는 PVA의 물성에 직접적인 영향을 준다. 본 리뷰는 PVAc의

분자량 및 분자량 분포 등 PVAc의 미세구조를 제어하기 위한 효과적인 중합 방법과 PVAc에 대한 다양한 활용에 대해 살펴보았다. 앞서 언급한 것과 같이 과거 PVAc는 전통적인 산업 분야에서 접착제 및 코팅제 등으로 주요한 위치를 차지하고 있었다면, 현재는 공중합체로서 다양한 첨단 분야에 주요 소재로 활용되고 있다.

비록 다양한 중합 방법이 연구, 적용되고 있지만, PVAc의 중합 제어는 여전히 많은 도전 과제를 안고 있다. 예를 들어, 많은 연구에서 주로 저 분자량 PVAc의 중합 제어에 성공을 거두었으나, 상업적으로 중요한 고 분자량 PVAc 합성에 관한 연구는 여전히 부족하다. 고 분자량 PVAc의 합성에서도 긴 반응 시간과 낮은 중합 전환율 등의 문제가 남아 있어, 상용화를 위해서는 개선이 필요하다. 특히, PVAc의 가수분해 과정을 통해 합성되는 PVA는 가수분해 과정에서 분자량이 절반가량 감소하기 때문에, 고 분자량 PVA를 얻기 위해서는 고 분자량 PVAc의 합성이 필수적이다.

더불어 PVAc의 입체 규칙성(tacticity) 제어에 관한 연구는 PVAc 및 PVA의 새로운 활용 분야를 제시할 가능성이 높다.<sup>108</sup> 특히 PVA는 입체 규칙성에 따라 분자 내 수소 결합과 분자간 수소 결합의 우세가 결정될 수 있어<sup>109</sup> PVA 자체의 기계적 특성 및 물리적 특성이 달라질 수 있으나 현재까진 이에 대한 연구가 매우 부족한 상황이다.

PVAc의 열 혹은 빛을 매개로 한 연속 중합공정의 도입은 PVAc의 중합 제어와 동시에 대량 생산을 가능하게 하며, 경제적 생산 및 모듈식 시스템을 통한 공중합체의 중합 등 산업적 활용에 큰 영향을 미친다.

따라서, 이와 같은 PVAc 중합 제어 연구들은 향후 PVAc 및 PVA의 활용 범위를 확대하는데 큰 역할을 할 것이며, 특히 정밀 중합 기술의 개발을 통해 PVAc 및 PVA가 기존의 상업적 용도 외에도 의료, 전자소자, 기능성 필름 등 첨단 산업에서도 중요한 소재로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

**감사의 글:** 본 연구는 홍익대학교 신임교수 연구지원비에 의하여 지원되었음.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참 고 문 헌

- Joseph, A.; Mathai, A. E.; Thomas, S. Sorption and Diffusion of Methyl Substituted Benzenes Through Cross-linked Nitrile Rubber/poly(ethylene co-vinyl acetate) Blend Membranes. *J. Membr. Sci.* **2003**, *220*, 13-30.
- Chung, J. W.; Oh, K. S.; Kwak, S. Y. Evaluation of the Degree of Exfoliation in Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Organoclay Nanocomposites Based on Viscoelastic Relaxation. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 627-633.
- Cherifi, B. I.; Belbachir, M.; Rahmouni, A. Green Anionic Polymerization of Vinyl Acetate Using Maghnite-Na<sup>+</sup> (Algerian MMT): Synthesis Characterization and Reactional Mechanism. *Discov. Chem. Eng.* **2021**, *1*.
- Chinchkar, A. V.; Singh, A.; Singh, R.; Kamble, M. G.; Dar, A. H.; Sagar, N. A. Effect of Polyvinyl Acetate (PVAc) Based Coating on Quality Characteristics of Capsicum During Storage. *J. Food. Sci. Technol.* **2023**, *60*, 1077-1087.
- Koo, G.-H.; Yoon, S.-J.; Jang, J. Preparation of Superabsorbent PVA Films with Polycarboxylic Acid Crosslinkers. *Text. Color. and Finish.* **2009**, *21*, 39-45.
- Di, X.; Ma, Q.; Xu, Y.; Yang, M.; Wu, G.; Sun, P. High-performance ionic Conductive Poly(vinyl alcohol) Hydrogels for Flexible Strain Sensors Based on a Universal Soaking Strategy. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 315-323.
- Lim, J. I. Drug-Releasing Type Teeth Anti-Aging Coating Agent Using Shellac and Polyvinyl Acetate Composites. *Polym. Korea.* **2023**, *47*, 326-331.
- Joo, Y. S.; Cha, J. R.; Gong, M. S. Preparation of Cool-off Type Thermosensitive Adhesives Based on a Vinyl Acetate and Their Properties. *Polym. Korea.* **2018**, *42*, 729-735.
- Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Hydrogels for Tissue Engineering. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869-1880.
- Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Probing the Reaction Kinetics of Vinyl Acetate Free Radical Polymerization via Living Free Radical Polymerization (MADIX). *Polymer* **2006**, *47*, 999-1010.
- Kawai, F.; Hu, X. Biochemistry of Microbial Polyvinyl Alcohol Degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 227-237.
- Kawagoshi, Y.; Fujita, M. Purification and Properties of the Polyvinyl Alcohol-degrading Enzyme 2, 4-pentanedione Hydrolase Obtained from *Pseudomonas Vesicularis* var. *Povalolyticus* PH. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1997**, *14*, 95-100.
- Nord, F. Dehydrogenation Activity of *Fusarium Lini* B. *Sci. Nat.* **1936**, *24*, 10.1007.
- Ben Halima, N. Poly(vinyl alcohol): Review of Its Promising Applications and Insights Into Biodegradation. *RSC Advances* **2016**, *6*, 39823-39832.
- Marušincová, H.; Husárová, L.; Růžička, J.; Ingr, M.; Navrátil, V.; Buňková, L.; Koutny, M. Polyvinyl Alcohol Biodegradation Under Denitrifying Conditions. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2013**, *84*, 21-28.
- Min, L.; Zhang, D.; Du, G.; Chen, J. Enhancement of PVA-degrading Enzyme Production by the Application of pH Control Strategy. *J. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, *22*, 220-225.
- Watanabe, Y.; Morita, M.; Hamada, M.; Tsujisaka, Y. Studies on the Polyvinyl Alcohol-degrading Enzyme. Part 1. Purification and Properties of a Polyvinyl Alcohol-degrading Enzyme Produced by a Strain of *Pseudomonas*. *Arch. Biochem. Biophys.* **1976**, *174*, 573-579.
- Shimao, M.; Fukuta, I.; Kato, N.; Sakazawa, C. Mixed Continuous Cultures of Polyvinyl Alcohol-utilizing Symbionts *Pseudomonas Putida* VM15A and *Pseudomonas* sp. Strain VM15C. *Appl. Environ.*

- Microbiol.* **1984**, 48, 751-754.
19. Suzuki, T.; Tsuchii, A. Degradation of Diketones by Polyvinyl Alcohol-degrading Enzyme Produced by *Pseudomonas* sp. *Process Biochem.* **1983**, 18, 13-16.
  20. Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S.; Solaro, R. Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) Based Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 963-1014.
  21. Lyoo, W. Poly(vinyl alcohol) Functional Materials. *Fiber. Technol. Ind.* **2002**, 6, 96-123.
  22. Miyazaki, T.; Katayama, S.; Funai, E.; Tsuji, Y.; Sakurai, S. Role of Adsorbed Iodine Into Poly(vinyl alcohol) Films Drawn in KI/I<sub>2</sub> solution. *Polymer* **2005**, 46, 7436-7442.
  23. Ham, S. K.; Jung, M. H.; Chang, J. H. Blend Films of Poly(acrylic acid-co-maleic acid) with Poly(vinyl alcohol) (I) : Thermo-mechanical Properties and Gas Permeability. *Polym. Korea* **2006**, 30, 298-304.
  24. Karakus, G.; Polat, Z. A.; Yenidunya, A. F.; Zengin, H. B.; Karakus, C. B. Synthesis, Characterization and Cytotoxicity of Novel Modified Poly[(maleic anhydride)-co-(vinyl acetate)]/noradrenaline conjugate. *Polym. Int.* **2012**, 62, 492-500.
  25. Yang, D.-Y.; Liu, Q.-X.; Xie, X.-L.; Zeng, F.-D. Structure and Thermal Properties of Exfoliated PVC/layered Silicate Nanocomposites via in situ Polymerization. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 84, 355-359.
  26. Lozinsky, V. I.; Vainerman, E. S.; Domotenko, L. V.; Mamtsis, A. M.; Titova, E. E.; Belavtseva, E. M.; Rogozhin, S. V. Study of Cryostructurization of Polymer Systems VII. Structure Formation Under Freezing of Poly(vinyl alcohol) Aqueous Solutions. *Colloid. Polym. Sci.* **1986**, 264, 19-24.
  27. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93-146.
  28. Guan, Y.; Li, J.; Shao, L.; Wang, F.; Dong, D.; Wang, Y. Controlled Synthesis of Poly(vinyl acetate) by Traditional Radical Emulsion Polymerization. *Polym. Int.* **2016**, 65, 1382-1386.
  29. Davidson, R.; Bartholomew, R. The Photosensitized Oxidation of Amines. Part I. The Use of Benzophenone as a Sensitizer. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 12, 2342-2346.
  30. Decker, C.; Jenkins, A. D. Kinetic Approach of Oxygen Inhibition in Ultraviolet-and Laser-induced Polymerizations. *Macromolecules* **1985**, 18, 1241-1244.
  31. Goto, A.; Fukuda, T. Kinetics of Living Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329-385.
  32. Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K. "Living" Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations. *Macromolecules* **1994**, 27, 638-644.
  33. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, 45, 4015-4039.
  34. Truong, N. P.; Jones, G. R.; Bradford, K. G. E.; Konkolewicz, D.; Anastasaki, A. A Comparison of RAFT and ATRP Methods for Controlled Radical Polymerization. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, 5, 859-869.
  35. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661-3688.
  36. Likhtenshtein, G. I. Nitroxide-Mediated Polymerization. In Nitroxides Brief History, Fundamentals, and Recent Developments; Springer: 2020; pp 161-186.
  37. Mardare, D.; Matyjaszewski, K. "Living" Radical Polymerization of Vinyl acetate. *Macromolecules* **1994**, 27, 645.
  38. Yoshida, E. Nitroxide-mediated Photo-living Radical Polymerization of Vinyl Acetate. *Colloid. Polym. Sci.* **2009**, 288, 73-78.
  39. Krishna Rao, K. S. V.; Kummara, M. R. A Review on Radical Polymerization Used for Design and Development of Biomaterials by NOVA Publications. In Radical Polymerization: New Developments; I. O. P. a. L. A. Urbonas; NOVA Publications: 2012; pp 175-198.
  40. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689-3746.
  41. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. Synthesis of well defined polymers by Controlled Radical Polymerization. *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 73-89.
  42. Tang, W.; Fukuda, T.; Matyjaszewski, K. Reevaluation of Persistent Radical Effect in NMP. *Macromolecules* **2006**, 39, 4332-4337.
  43. Kim, S. Synthesis of Block Copolymer of Polystyrene and Polyethylene Glycol Methyl Ether Methacrylate(PEGMA) by ATRP(atom transfer radical polymerization). *J. Korean Appl. Sci. and Tech.* **2009**, 26, 306-316.
  44. Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Manganese-Based Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene: Highly Active, Versatile, and Photoresponsive Systems. *Macromolecules* **2008**, 41, 7359-7367.
  45. Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. Iodine Transfer Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Fluoroalcohols for Simultaneous Control of Molecular Weight, Stereospecificity, and Regiospecificity. *Macromolecules* **2006**, 39, 4054-4061.
  46. Champouret, Y.; MacLeod, K. C.; Smith, K. M.; Patrick, B. O.; Poli, R. Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate with Cyclopentadienyl Chromium  $\beta$ -Diketiminato Complexes: ATRP vs. OMRP. *Organometallics* **2010**, 29, 3125-3132.
  47. Tang, H.; Radosz, M.; Shen, Y. Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Copper Halide/terpyridine. *AIChE* **2009**, 55, 737-746.
  48. Kermagoret, A.; Chau Ndo, Q.; Grignard, B.; Cordella, D.; Debuigne, A.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate and Acrylonitrile in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 539-544.
  49. Morin, A. N.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; De Tullio, P.; Poli, R.; Debuigne, A. Effect of Head-to-Head Addition in Vinyl Acetate Controlled Radical Polymerization: Why Is Co(acac)<sub>2</sub>-Mediated Polymerization so Much Better? *Macromolecules* **2013**, 46, 4303-4312.
  50. Debuigne, A.; Champouret, Y.; Jerome, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. Mechanistic Insights Into the Cobalt-mediated Radical Polymerization (CMRP) of Vinyl Acetate with Cobalt(III) Adducts as Initiators. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4046-4059.
  51. Enikolopyan, N. S.; Smirnov, B. R.; Ponomarev, G. V.; Belgovskii,

- I. M. Catalyzed Chain Transfer to Monomer in Free Radical Polymerization *Polym. Chem.* **1981**, 19, 879-889.
52. Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jérôme, R. Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1101-1104.
53. Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. Overview of Cobalt-mediated Radical Polymerization: Roots, State of the Art and Future Prospects. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 211-239.
54. Rayna Bryaskova; Christophe Detrembleur; Antoine Debuigne; R. Jérôme. Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Vinyl Acetate Initiated by Redox Systems: Toward the Scale-Up of CMRP. *Macromolecules* **2006**, 39, 8263-8268.
55. Benchaphanthawee, W.; Peng, C. H. Organo-Cobalt Complexes in Reversible-Deactivation Radical Polymerization. *Chem. Rec.* **2021**, 21, 3628-3647.
56. Wang, F. S.; Yang, T. Y.; Hsu, C. C.; Chen, Y. J.; Li, M. H.; Hsu, Y. J.; Chuang, M. C.; Peng, C. H. The Mechanism and Thermodynamic Studies of CMRP: Different Control Mechanisms Demonstrated by Coll(TMP), Coll(salen\*), and Coll(acac) 2 Mediated Polymerization, and the Correlation of Reduction Potential, Equilibrium Constant, and Control Mechanism. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 422-432.
57. Sabzevari, A.; Dadkhah, A. S.; Kohestanian, M.; Mahdieh, A.; Semsarzadeh, M. A. Cobalt-mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate in a Packed Column System: Simultaneous Effective Control of Molecular Weight, Separation, and Purification. *J. Polym. Res.* **2022**, 29.
58. Tian, X.; J. Ding; B. Zhang; F. Qiu; X. Zhuang; Y. Chen. Recent Advances in RAFT Polymerization: Novel Initiation Mechanisms and Optoelectronic Applications. *Polymers* **2018**, 10, 318.
59. Zard, S. Z. Discovery of the RAFT/MADIX Process: Mechanistic Insights and Polymer Chemistry Implications. *Macromolecules* **2020**, 53, 8144-8159.
60. Ding, C.; Fan, C.; Jiang, G.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Zhu, X. Photocatalyst-Free and Blue Light-Induced RAFT Polymerization of Vinyl Acetate at Ambient Temperature. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 2181-2185.
61. Hedayati, H. R.; Khorasani, M.; Ahmadi, M.; Ballard, N. Preparation of Well-defined Poly(Vinyl alcohol) by Hydrolysis of Poly(Vinyl acetate) Synthesized by RAFT Suspension Polymerization. *Polymer* **2022**, 246, 124674.
62. Corpart, P.; Charlot, D.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Michelet, D. Method for Block Polymer Synthesis by Controlled Radical Polymerisation. US Patent 6,153,705, 2000.
63. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T.; Moad, G.; Rizzardo, E. Polymerization Process with Living Characteristics and Polymers Made Therefrom. US Patent 6,642,318 B1, 2003.
64. Stenzel, M. H.; Cummins, L.; Roberts, G. E.; Davis, T. P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C. Xanthate Mediated Living Polymerization of Viny Acetate: A Systematic Variation in MADIX/RAFT Agent Structure. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1160-1168.
65. Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Universal (switchable) RAFT agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6914-6915.
66. Keddie, D. J.; Guerrero-Sanchez, C.; Moad, G.; Mulder, R. J.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Chain Transfer Kinetics of Acid/base Switchable *N*-aryl-*N*-pyridyl Dithiocarbamate RAFT Agents in Methyl Acrylate, *N*-vinylcarbazole and Vinyl Acetate Polymerization. *Macromolecules* **2012**, 45, 4205-4215.
67. Matioszek, D.; Brusylovets, O.; Wilson, D. J.; Mazières, S.; Destarac, M. Reversible Addition-fragmentation Chain-transfer Polymerization of Vinyl Monomers with *N,N*-dimethyldiselenocarbamates. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 4361-4368.
68. Matioszek, D.; Mazières, S.; Brusylovets, O.; Lin, C. Y.; Coote, M. L.; Destarac, M.; Harrison, S. Experimental and Theoretical Comparison of Addition-Fragmentation Pathways of Diseleno- and Dithiocarbamate RAFT Agents. *Macromolecules* **2019**, 52, 3376.
69. Zhan, Y.; Zhang, Z.; Pan, X.; Zhu, J.; Zhou, N.; Zhu, X. A Cyclic Selenium-based Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer Agent Mediated Polymerization of Vinyl Acetate. *J. Polym. Sci.* **2013**, 51, 1656.
70. Destarac, M.; Charlot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. Dithiocarbamates as Universal Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer Agents. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1035-1039.
71. Phommalsack-Lovan, J.; Chu, Y.; Boyer, C.; Xu, J. PET-RAFT Polymerisation: Towards Green and Precision Polymer Manufacturing. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6591-6606.
72. Shanmugam, S.; Xu, J.; Boyer, C. Utilizing the Electron Transfer Mechanism of Chlorophyll a Under Light for Controlled Radical Polymerization. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1341-1349.
73. Xu, J.; Jung, K.; Atme, A.; Shanmugam, S.; Boyer, C. A Robust and Versatile Photoinduced Living Polymerization of Conjugated and Unconjugated Monomers and Its Oxygen Tolerance. *JACS* **2014**, 136, 5508-5519.
74. Lee, Y.; Boyer, C.; Kwon, M. S. Photocontrolled RAFT Polymerization: Past, Present, and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 3035-3097.
75. Allegranza, M. L.; Konkolewicz, D. PET-RAFT Polymerization: Mechanistic Perspectives for Future Materials. *ACS Macro. Lett.* **2021**, 10, 433-446.
76. Fu, C.; Xu, J.; Tao, L.; Boyer, C. Combining Enzymatic Monomer Transformation with Photoinduced Electron Transfer-reversible Addition-fragmentation Chain Transfer for the Synthesis of Complex Multiblock Copolymers. *ACS Macro. Lett.* **2014**, 3, 633-638.
77. Shanmugam, S.; Xu, J.; Boyer, C. Photoinduced Electron Transfer-reversible Addition-fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization of Vinyl Acetate and *N*-Vinylpyrrolidinone: Kinetic and Oxygen Tolerance Study. *Macromolecules* **2014**, 47, 4930-4942.
78. Nagao, M.; Horie, A.; Matsumoto, H.; Hoshino, Y.; Miura, Y. Continuous-flow PET-RAFT Polymerization in a Packed-Bed Reactor with Porphyrin-Immobilized Silica Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, 63, 200-209.
79. Corrigan, N.; Zernakov, L.; Hashim, M. H.; Xu, J.; Boyer, C. Flow Mediated Metal-free PET-RAFT Polymerisation for Upscaled and Consistent Polymer Production. *React. Chem. Eng.* **2019**, 4, 1216-1228.
80. Rong, L. H.; Caldon, E. B.; Advincula, R. C. PET-RAFT

- Polymerization Under Flow Chemistry and Surface-initiated Reactions. *Polym. Int.* **2023**, 72, 145-157.
81. Micic, N.; Young, A.; Rosselgong, J.; Hornung, C. H. Scale-up of the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization Using Continuous Flow Processing. *Processes* **2014**, 2, 58-70.
  82. Wenn, B.; Junkers, T. Continuous Microflow Photo RAFT Polymerization. *Macromolecules* **2016**, 49, 6888-6895.
  83. Corrigan, N.; Rosli, D.; Jones, J. W. J.; Xu, J.; Boyer, C. Oxygen Tolerance in Living Radical Polymerization: Investigation of Mechanism and Implementation in Continuous Flow Polymerization. *Macromolecules* **2016**, 49, 6779-6789.
  84. Railian, S.; Wenn, B.; Junkers, T. Photo-induced Copper-Mediated Acrylate Polymerization in Continuous-flow Reactors. *J. Flow Chem.* **2016**, 6, 260-267.
  85. Amann, M.; O. Minge Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers. In *Synthetic Biodegradable Polymers*; A. K. Bernhard Rieger, Geoffrey W. Coates, Robert Reichardt, Eckhard Dinjus, Thomas A. Zevaco; Springer: 2012; pp 137-172.
  86. Delplace, V.; Nicolas, J. Degradable Vinyl Polymers for Biomedical Applications. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 771-784.
  87. Agarwal, S.; Kumar, R.; Kissel, T.; Reul, R. Synthesis of Degradable Materials Based on Caprolactone and Vinyl Acetate Units Using Radical Chemistry. *Polym. J.* **2009**, 41, 650-660.
  88. Mulchandani, N.; Narayan, R. Redesigning Carbon-Carbon Backbone Polymers for Biodegradability-Compostability at the End-of-Life Stage. *Molecules* **2023**, 28, 3832.
  89. Kim, Y. H.; Om, C. Y.; Hwang, Y. S.; Hong, Y. B. Adhesive Properties of Water-soluble and Biodegradable Hot-melt Adhesive Based on Partially Saponified Poly(vinyl acetate). *Mater. Res. Express* **2020**, 7, 075301.
  90. Mothe, S. R.; Ang, P.; Lau, H. H.; Oh, A. B. Y.; Thoniyot, P. Investigating the Potential of Degradable Poly(vinyl acetate) Copolymer Microparticles for Encapsulation and in vitro Release Studies. *Next Mater.* **2023**, 1, 100055.
  91. Schneider, C.; Langer, R.; Loveday, D.; Hair, D. Applications of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers (EVA) in Drug Delivery Systems. *J. Control. Release.* **2017**, 262, 284-295.
  92. He, W.; Zhao, Z.; Yuan, J.; Xiao, F. Recent Development of Ethylene-vinyl Acetate Modified Asphalt. *Constr. Build. Mater.* **2023**, 363, 129800.
  93. Wang, C.; Zhang, Y.; Wang, Z. Mechanical Properties, Morphology, and Mullins Effect of Thermoplastic Vulcanizates Based on Ethylene-vinyl Acetate Copolymer/ethylene-vinyl Acetate Rubber. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2017**, 30, 827-839.
  94. Son, C. E.; Choi, S.-S. Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) Using Thermal Analytical Techniques. *Elast. Compos.* **2019**, 54, 61-69.
  95. Meszlényi, G.; Körtvélyessy, G. Direct Determination of Vinyl Acetate Content of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers in Thick Films by Infrared Spectroscopy. *Polym. Test.* **1999**, 18, 551-557.
  96. Kost, J.; Wolfrum, J.; Langer, R. Magnetically Enhanced Insulin Release in Diabetic Rats. *J. Biomed. Mater. Res.* **1987**, 21, 1367-1373.
  97. Creque, H. M.; Langer, R.; Folkman, J. One Month of Sustained Release of Insulin From a Polymer Implant. *Diabetes* **1980**, 29, 37-40.
  98. Langer, R.; Folkman, J. Polymers for the Sustained Release of Proteins and Other Macromolecules. *Nature* **1976**, 263, 797-800.
  99. Prykhodko, Y.; Martin, A.; Oulyadi, H.; Marais, S.; Fatyeyeva, K. Polymer EVA-OH Membrane with Improved Water/gas Separation Performance: Influence of VAc/VOH Repeating Units Ratio on Membrane Physical Chemical Properties. *J. Membr. Sci.* **2023**, 673, 121386.
  100. Vaidya, S.; Tozer, K. R.; Chen, J. An Overview of Embolic Agents. *Semin. Interv. Radiol.* **2008**, 25, 204-215.
  101. Esquivel, C.; J. Antonio; Guadalupe; M. Guerrero-Avenidaño; Enríquez-García; Rocío. Influencia de Los Materiales Embolizantes en el Tamaño de Los Miomas Posterior a La Embolización de Arterias Uterinas. *An. radiol. Méx.* **2018**, 17, 3-9.
  102. Rowe, R. C.; P. Sheskey; M. Quinn Polyvinyl Alcohol. In *Handbook of Pharmaceutical Excipients 6th Edition*; the Pharmaceutical Press: UK, 2009; pp 564-565.
  103. Korelc, K.; Larsen, B. S.; Heintze, A.-L.; Henrik-Klemens, Å.; Karlsson, J.; Larsson, A.; Tho, I. Towards Personalized Drug Delivery via Semi-solid Extrusion: Exploring Poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) Copolymers for Hydrochlorothiazide-loaded Films. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2024**, 192, 106645.
  104. Alassaf, M.; Alqahtani, S. M.; Al Khulaifi, R. S.; Saeed, W. S.; Alsubaie, F. S.; Sendlali, A.; Aouak, T. Mevacor/Poly(vinyl acetate/2-hydroxyethyl methacrylate) as Solid Solution: Preparation, Solubility Enhancement and Drug Delivery. *Polymers* **2023**, 15.
  105. Sengupta, D.; Lu, L.; Gomes, D. R.; Jayawardhana, B.; Pei, Y.; Kottapalli, A. G. P. Fabric-like Electrospun PVAc-graphene Nanofiber Webs as Wearable and Degradable Piezocapacitive Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 22351-22366.
  106. Ko, S.; Kim, S. Research on Capacitive Tactile Sensor for Electronic Skin using Natural Rubber and Nitrile Butadiene Rubber. *Elast. Compos.* **2023**, 58, 173-178.
  107. Chen, J.; Zhu, Y.; Chang, X.; Pan, D.; Song, G.; Guo, Z.; Naik, N. Recent Progress in Essential Functions of Soft Electronic Skin. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2104686.
  108. Yang, G.; Liao, D.; Chen, A.; Li, C.; Bashir, M. S. Preparation of Poly(vinyl alcohol) with Enhanced Stereoselectivity via Hydrolysis of Poly(vinyl acetate) Produced by Radical Polymerization Using 7-membered Ring Controlling Agents. *J. Mol. Struct.* **2024**, 1302, 137474.
  109. Ohgi, H.; Sato, T.; Hu, S.; Horii, F. Highly Isotactic Poly(vinyl alcohol) Derived From Tert-butyl Vinyl Ether. Part IV. Some Physical Properties, Structure and Hydrogen Bonding of Highly Isotactic Poly(vinyl alcohol) Films. *Polymer* **2006**, 47, 1324-1332.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.