

## 폴리비닐알코올의 분岐定量

金 祐 堉\*

### 1. 序 言

비닐아세테이트(VAc)가 라디칼重合될때 분岐를 가지는 폴리비닐아세테이트(PVAc)가 생성된다는 것은 많은 研究者들에 의해 報告되어 왔다. Osugi<sup>1</sup>와 Sakurada 등<sup>2</sup>은 PVAc가 重合率의 增加에 따라 重合도가 增加하는데 비해 그 PVAc로부터 加水分解된 폴리비닐알코올(PVA)의 重合도는 VAc의 重合率의 增加에도 變化가 없다는 事實로부터 PVAc의 분岐는 아세톡시기에 結合된 것으로 提案하였다. Nakajima 등<sup>3,4</sup>과 Matsumoto 등<sup>5</sup>은 PVAc의 極限粘도와 Huggins 定數의 研究에 의해 PVAc에 분岐가 存在한다고 報告하였으며, Burnett 등<sup>6</sup>은 PVAc의 數平均分子량과 重量平均分子량의 測定으로부터  $-30^{\circ}\text{C}$  이하에서 重合된 PVAc에는 분岐가 없다고 하였다. Matsumoto 등<sup>7</sup>은 PVA의 Huggins 定數로부터 PVA에는 분岐가 存在하지 않는다고 提案하였다. Imoto 등<sup>8</sup>은 PVAc의 存在下에서 비닐트리메틸아세테이트를 重合하고 加水分解하여 PVAc와 PVA에 그라프트된 비닐트리메틸아세테이트의 그라프트率에 의해 大部分의 분岐는 아세톡시기에 存在하며 主鎖의 알파炭素에는 極히 微量 存在한다고 報告하였다.

그래서 PVAc는 아세톡시기에 大部分의 분岐를 가지며 主鎖에는 거의 없다는 것이 一般의인 見解였다.

한편 PVA에 분岐存在의 可能性을 提案한 몇몇 報告도 있다. Wheeler 등<sup>9,10</sup>은 PVAc의 분岐生成에 關한 速度論의 研究로부터 PVAc의 분

岐의 半정도는 아세톡시기에 結合되어 있는데 비해 나머지 半정도는 主鎖에 結合되어 있고, 主鎖중에서도 알파炭素에 結合되어 있을 것이라고 提案하였다. Roland 등<sup>11</sup>은 PVAc存在下에 에틸렌을 重合하고 加水分解하여 PVAc와 PVA에 그라프트된 에틸렌의 그라프트率을 測定하고, 폴리에틸렌분岐가 PVAc의 아세톡시기에 結合된 정도로 PVAc의 主鎖에도 結合되어 있다고 報告하였다. Nakajima 등<sup>12</sup>은 PVA의 分子量分布에 의해 PVA에 분岐가 存在한다고 提案하였다.

위에서 紹介한 報告들은 使用된 研究方法으로 보아 PVAc의 長鎖분岐에 關한 研究로 認識되고 있으므로 아세톡시기에 結合된 분岐는 加水分解形 長鎖분岐가 되며, 主鎖에 結合된 분岐는 非加水分解形 長鎖분岐 즉 PVA의 長鎖분岐가 된다.

한편 PVA의 短鎖분岐에 關한 研究는 Nagai 등<sup>13</sup>이 赤外線스펙트럼에 의해 短鎖분岐를 定量하여 低密度의 폴리에틸렌의 분岐量에 比較되는 2~4몰%정도 存在한다고 하는 報告가 있을 뿐이다.

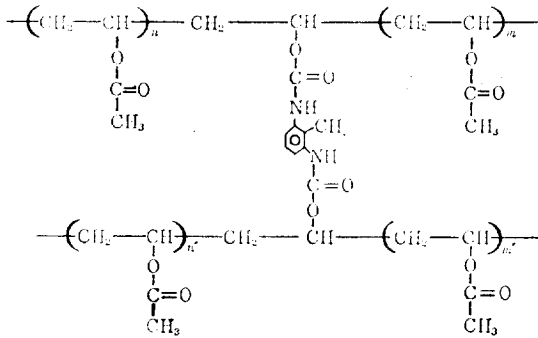
1970年代에 와서는 PVA의 분岐에 關한 研究가 Nozakura 등에 의해 가장 많이 行해졌다. 그들은 그라프트率方法, GPC方法 및 NMR方法으로 PVA의 長鎖분岐와 短鎖분岐를 定量하여 많은 論文<sup>14~23</sup>을 發表하였으며 著者도 그 一部를 함께 研究한 바 있으므로 이들 報告를 中心으로 하여 PVA의 분岐定量에 關한 方法과 結果를 다음에 紹介하고자 한다.

### 2. 그라프트率에 의한 長鎖분岐定量

다리결합 PVAc는 部分的으로 加水分解된 PV

\* 慶北大學校 高分子工學科(Woo Sik Kim: Dept. of Polymer Science, Kyung pook University, Taegu 635, Korea)

Ac와 톨루일렌디아소시아네이트가 벤젠溶媒中에서 反應하여 製造되고 그 構造는 다음과 같다<sup>14</sup>.



다리결합 PVAc의 우레탄結合은 酸에 依해 定量的으로 加水分解되고 加水分解된 重合體는 원상태의 PVAc와 重合度가 같게 된다<sup>14</sup>. Nozakura 등은 다리결합 PVAc의 存在下에 1,2위치에 炭素 14를 포함하는 VAc를 0°C와 60°C에서 重合하고 重合混合物로부터 그라프트된 다리결합 PVAc와 單重合體를 分離하고, 다리결합 PVAc의 아세톡시基에 그라프트된 長鎖分岐를 加水分解시켜 이 다리결합 PVAc로부터 加水分解形 長鎖分岐 PVAc를 分離하고, 다리결합 PVAc의 우레탄結合도 加水分解했다. Figure 1에 이 과정을 表示하였다<sup>15</sup>. 아세톤에 溶解하는 1,2위치에 炭素 14를 포함하는 PVAc 즉 1c fraction의 抽出의 結末點은 放射能에 依해 確認되었다<sup>15</sup>. 2c fraction과 3c fraction의 GPC의 크로마토그람을 Figure 2에 나타내었다<sup>15</sup>. Figure 2에서

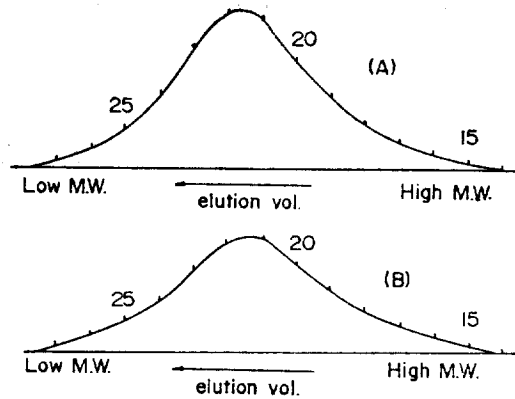


Figure 2. Gel-permeation chromatogram of (A) fraction 2C and (B) fraction 3C. Polymerization conditions: bulk; 60°C; AIBN, 0.01 mole-%/monomer; conversion, 49.8%.

2c fraction의 크로마토그람(A)과 3c fraction의 크로마토그람(B)가 같은 것은 아세톡시基에 長鎖分岐를 가지지 않는 PVAc에 해당하는 2c fraction과 아세톡시基의 長鎖分岐로서 生成된 PVAc에 해당하는 3c fraction이 分子量과 分子量分布가 같음을 意味한다. Figure 3에 oc fraction과 4c fraction의 크로마토그람을 나타내었다<sup>15</sup>. Figure 3에서 크로마토그람(A)와는 달리 크로마토그람(B)에 分子量이 큰 部分에 分子量分布가 넓은 새로운 peak가 나타난 것은 oc fraction과 달리 4c fraction의 PVAc의 主鎖에 非加水分解形 長鎖分岐가 存在하기 때문이다.

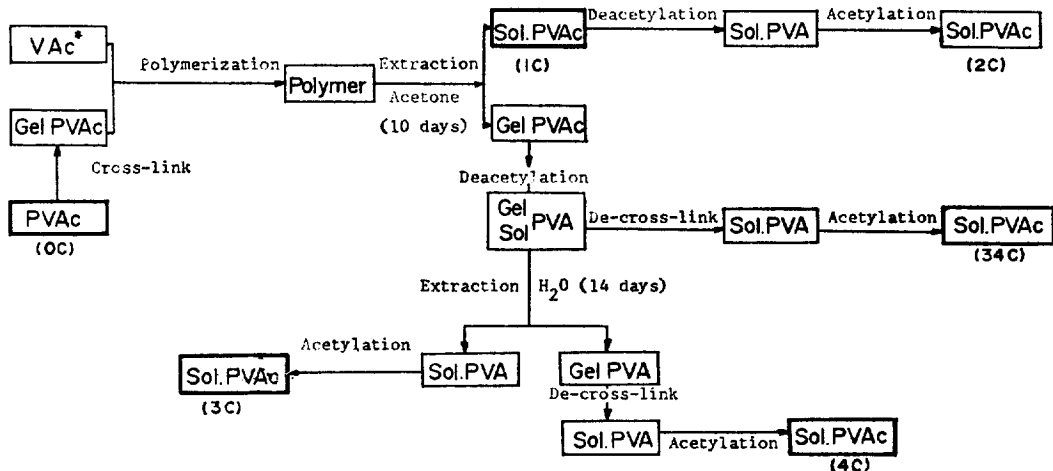


Figure 1. Block diagram of polymerization and separation procedures.

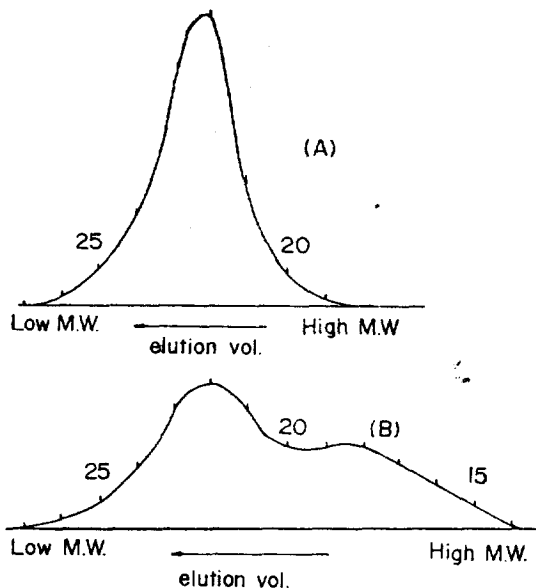


Figure 3. Gel-permeation chromatogram of (A) initial PVAc and (B) grafted PVAc: (A)  $M_n = 1.78 \times 10^5$ ; (B) degree of grafting onto main chain = 52.9%,  $M_n = 2.50 \times 10^5$ . Polymerization conditions: bulk; 60°C; AIBN, 0.01 mole-%/monomer.

成長速度定數에 對한 重合體連鎖移動速度定數의 比인 重合體連鎖移動定數( $C_p$ )는 (1)式과 같

으며 單位體分子當 分岐數 즉 分岐密度( $\nu$ )는 (2)式으로 表現된다<sup>16</sup>.

$$C_p = \nu / \{-\ln(1-x)[P]\} \quad (1)$$

$$\nu/[P] = G_2/P_B \quad (2)$$

$x$ 는 重合率,  $[P]$ 는 高分子의 反覆單位の 濃度,  $G_2$ 는 PVAc 主鎖의 分岐生成에 依한 그래프트率,  $P_B$ 는 分岐自體의 重合度이다. 2c fraction은 3c fraction과 分子量과 分子量分布가 同一하므로 加水分解되지 않아 分離할 수 없는 4c fraction의 長鎖分岐의 分子量도 加水分解된 長鎖分岐 PVAc 즉 3c fraction의 分子量과 같은 것으로 假定되었으며, 따라서 粘度法으로 決定한 2c fraction의 分子量을 4c fraction의 長鎖分岐 分子量으로 使用하고 또 oc fraction에 對한 4c fraction의 그래프트率을 使用하여 分岐密度와 連鎖移動定數가 (1)式과 (2)式으로 부터 決定되었으며 이 結果를 Table I에 表示하였다<sup>16</sup>. Table I에서 알 수 있는 바와 같이 分岐密度는  $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 의 작은 값이다. 이 事實과 함께 Figure 3의 (B)의 크로마토그램의 分子量이 큰 部分에 分子量分布가 넓은 상당히 큰 peak가 나타난 事實은 重合體移動에 依해 生成된 PVAc의 非加水分解形 長鎖分岐가 상당히 큰 것을 示

Table I. Number-Average Branching Densities  $\nu/[P]$  and Chain-Transfer Constants to Main Chain of Polymer Cp, 2

No.	Temp, °C.	$x$	$G_2$	Branch <sup>a</sup>			
				$[\eta]$	$P_B \times 10^{-3}$	$\nu/[P] \times 10^{65}$	$C_p \cdot 2 \times 10^4$
117	60	0.0435	0.0506	1.55	3.86	1.31	2.94
121	60	0.140	0.206	1.65	4.22	4.88	3.23
119	60	0.215	0.266	1.65	4.22	6.30	2.60
120	60	0.263	0.394	1.63	4.15	9.50	3.11
114	60	0.402	0.622	1.50	3.67	17.0	3.29
						Avg.	3.03
123	0	0.0662	0.179	2.81	8.81	2.03	2.22
124	0	0.154	0.418	2.95	9.40	4.44	2.66
125	0	0.208	0.563	2.97	9.50	5.93	2.55
						Avg.	2.48

a The degree of polymerization of branches ( $P_B$ ) was calculated from the intrinsic viscosity of 2C fractions by  $[\eta] = 4.10 \times 10^{-3} P^{0.72}$ .

b The number of nonhydrolyzable branches per monomer unit of backbone.

峻한다. Table 1에서 나타나고 있는 바와 같이 PVAc의 주鎖의連鎖移動定數(Cp. 2)는 60°C에서  $3.03 \times 10^{-4}$ , 0°C에서는  $2.48 \times 10^{-4}$ 이다. Wheeler等<sup>10</sup>은 70°C에서 Cp. 2를  $1.9 \times 10^{-4}$ 로報告했다. Nozakura의報告와 Wheeler等の報告의差異는 다음觀點으로 그原因을 생각해볼 수 있다. 첫째는重合率에 따른連鎖移動定數가一定하다는假定에서連鎖移動定數를決定했기 때문일 것이다.連鎖移動定數는成長速度定數에對한連鎖移動速度定數의比로써成長速度는重合率에 따른粘度的影響을적게받으나重合體라디칼과重合體사이의反應인重合體連鎖移動은重合率增加에 따른gel效果의影響을크게받으므로重合體連鎖移動定數는重合率에 따른影響을크게받게되기때문이다<sup>24</sup>. 둘째는研究方法과重合條件의差異때문일 것이다.

PVA의長鎖分岐는PVAc主鎖의重合體連鎖移動에依한生成以外에VAc의비닐基의單位體連鎖移動에依한生成도생각될 수 있으나, Nozakura等은그와같은單位體連鎖移動은 일어나지 않은 것으로 밝혔다<sup>16</sup>. PVAc의加水分解形長鎖分岐는PVAc의아세톡시基의重合體連鎖移動에依한生成以外에VAc의아세톡시基의單位體連鎖移動에依해서도生成된다. Nozakura等은60°C에서아세톡시基의重合體連鎖定數(Cp.1)에對해1.27로, 아세톡시基의單位體連鎖移動定數에對해2.26으로報告했다<sup>16</sup>.重合體連鎖移動은長鎖分岐를직접生成시키나單位體連鎖移動은重合體末端에二重結合을生成시키고 이二重結合이重合함으로써長鎖分岐가生成되며, 이二重結合이重合에關與하는比率에 따라長鎖分岐量이달라진다. VAc의單位體連鎖移動에依해生成된二重結合이重合해서長鎖分岐를生成하는比率은0.7~0.8로報告되어 있다<sup>16, 25, 26</sup>. 이것을考慮하여連鎖移動定數로PVAc의加水分解形長鎖分岐量과PVA의長鎖分岐量을比較하면PVA의長鎖分岐는PVAc의加水分解形長鎖分岐量보다적지않다.

### 3. GPC에依한長鎖分岐定量

最近에 Drott等<sup>27, 28</sup>과 Kurata等<sup>29</sup>은 GPC에

依한任意的高分子의長鎖分岐를定量할 수 있는方法을各各報告했다. 本人等<sup>18</sup>은長鎖分岐量을豫測할 수 있는速度式<sup>16</sup>을檢討하기 위해PVA의單位分子量當長鎖分岐數( $\lambda$ )를定量하는데 Kurata等の方法<sup>29, 30</sup>의(3)~(8)式을使用했다.

$$\log Q_i = C - Dv_i \quad (3)$$

$$Q_i = [\eta]_i M_i = K M_i^{1+A} G(\lambda_4, M_i) \quad (4)$$

$$[\eta] = \Sigma f_i [\eta]_i = K \Sigma f_i M_i^A G(\lambda_4, M_i) \quad (5)$$

$$G(\lambda_4, M_i) = [(1 + \lambda_4 M_i / 6)^{1/2} + (4/3\pi) \lambda_4 M_i]^{-0.3} \quad (6)$$

$Q_i$ 는極限粘度 $[\eta]_i$ 와分子量 $M_i$ 의積, C와D는GPC의universal檢量曲線의定數,  $v_i$ 는溶出count數, K와A는線狀重合體의Mark-Houwink式의定數이다.  $\lambda_4$ 는無秩序한四機能性長鎖分岐點을가지는高分子에對한長鎖分岐파라메타이고,  $f_i$ 는 $v_i$ 에서分子量 $M_i$ 의重量分率이다.  $G(\lambda_4, M_i)$ 는線狀重合體의極限粘度 $[\eta]_i$ 에對한同種類高分子의長鎖分岐를가지는같은分子量의重合體의極限粘度 $[\eta]_b$ 의比로(7)式과같은關係가있다.

$$[\eta]_b / [\eta]_i = G(\lambda_4, M_i) \quad (7)$$

$\lambda_4$ 는(3)~(7)式을使用하여Kurata等<sup>31</sup>이提案한電子計算器의프로그램에依해計算할 수 있다.重合體連鎖移動에依해生成되는長鎖分岐는無秩序한三機能性長鎖分岐點을가지기 때문에PVA의그와같은長鎖分岐파라메타 $\lambda_3$ 은(8)式에依해 $\lambda_4$ 로부터計算된다.

$$\lambda_3 = 2.67 \lambda_4 \quad (8)$$

GPC에依한長鎖分岐를定量하기 위해서는먼저C, D, K 및A가決定되어야 한다. GPC의universal檢量曲線의C와D는單分散性에 가까운數種의標準폴리스티렌의分子量과極限粘度的積과溶出count數의plot로얻어지며 그結果는(9)式과 같다.<sup>18</sup>

$$\log Q_w = 16.22 - 0.413V \quad (9)$$

K와A는線狀PVAc로부터決定되어야 하며低溫에서 낮은重合率로製造되고再아세틸化된

PVAc는 분岐數가 적기 때문에 이 목적에 사용될 수 있다. Hobbs 등<sup>32</sup>은 그와 같은條件에서 PVAc를 製造하고 重量平均分子량과 極限粘度を 測定했다. Hobbs 등의 데이터로부터 最小自乘法에 의해 K와 A가 決定되었으며 K와 A값을 (10)式에 나타냈다<sup>18</sup>.

$$[\eta] = 1.877 \times 10^{-4} M_w^{0.686} \quad (10)$$

GPC에 의한 長鎖分岐를 分析하기 위해서는 많은 데이터 즉 定數로서 C. D. K 및 A, 試料의  $v_i$ ,  $f_i$  및  $[\eta]$ 를 使用함으로써 이들 데이터의 信憑性이 確認되지 않으면 안된다. 이 목적에 필요한 長鎖分岐가 거의없는 PVAc는 0°C에서 10%

이하의 重合率로 重合하고 再아세틸화하여 製造되었다<sup>18</sup>. 이 PVAc에 있어서 GPC에 의한 分析으로 決定된  $\lambda=0$ 에서 極限粘度  $[\eta]_{\lambda=0}$ 와 實測한  $[\eta]_{\text{obs}}$ 의 比는 0.99-1.03으로 이 誤差는  $\pm 3\%$  정도였다<sup>18</sup>. Kurata 등<sup>29</sup>은 이와같은 誤差가 5%以內라면 分析 可能한 것으로 提案하였다. 따라서 이와같은 事實은 C. D. K 및 A가 올바르게 決定되고 GPC의 데이터와 極限粘도가 正確하게 測定된 것을 示唆한다.

60°C와 90°C에서 重合하고 再아세틸화한 長鎖分岐를 가지는 여러가지 PVAc의 試料에 對한 分析한 結果는 Table II에 나타냈다<sup>18</sup>. Table II에서 알 수 있는 바와 같이 重合率의 增加, 溫

Table II. Branching Parameters from the Analysis of GPC Elution Curve for Reacetylated PVA Derived from PVAc Polymerized at 60°C and 90°C

Sample code	Fractional conversion	Run No.	$Mn_{\lambda=0}$ $\times 10^{-5}$	$Mw_{\lambda=0}$ $\times 10^{-5}$	$[\eta]_{\text{obs}}$ dl/g	$[\eta]_{\lambda=0}$ dl/g	$\frac{[\eta]_{\text{obs}}}{[\eta]_{\lambda=0}}$	$Mn$ $\times 10^{-5}$	$Mw$ $\times 10^{-5}$	$\lambda_3$ $\times 10^6$
B-1 <sup>a</sup>	0.185	1	2.84	7.76	1.80	1.87	0.96	2.86	8.14	0.91
		2	2.85	7.32	1.80	1.81	0.99	2.86	7.37	0.16
		3	2.74	7.67	1.80	1.86	0.97	2.76	8.00	0.85
		av								0.64
B-2 <sup>a</sup>	0.498	1	1.27	5.59	1.39	1.47	0.94	1.28	6.00	2.14
		2	1.58	5.59	1.39	1.50	0.93	1.60	6.10	2.96
		3	1.16	5.32	1.39	1.43	0.97	1.17	5.52	1.07
		4	1.23	5.41	1.39	1.45	0.96	1.23	5.68	1.42
		5	1.31	5.65	1.39	1.50	0.93	1.33	6.18	2.96
		av								2.11
B-3 <sup>a</sup>	0.677	1	1.40	5.46	1.36	1.45	0.94	1.42	5.93	2.56
		2	1.49	5.81	1.36	1.45	0.94	1.52	6.62	4.43
		3	1.57	5.65	1.36	1.50	0.91	1.60	6.36	4.30
		4	1.34	5.70	1.36	1.50	0.91	1.37	6.40	4.06
		5	1.26	5.52	1.36	1.46	0.93	1.27	6.03	2.80
		6	1.21	5.81	1.36	1.51	0.90	1.23	6.60	4.27
		av								3.74
B-4 <sup>a</sup>	0.791	1	1.38	5.41	1.32	1.44	0.91	1.41	6.04	3.74
		2	1.75	5.54	1.32	1.49	0.89	1.81	6.40	5.98
		3	1.32	5.19	1.32	1.41	0.94	1.33	5.64	2.83
		4	1.34	5.31	1.32	1.43	0.92	1.36	5.85	3.34
		5	1.67	5.44	1.32	1.47	0.92	1.71	6.18	5.07
		av								4.19
H-1 <sup>b</sup>	0.792	1	0.91	2.83	0.79	0.92	0.86	0.95	3.44	16.02
H-2 <sup>b</sup>	0.888	1	0.70	2.49	0.74	0.84	0.89	0.71	2.91	11.75

a B series : samples polymerized at 60°C.

b H series : samples polymerized at 90°C.

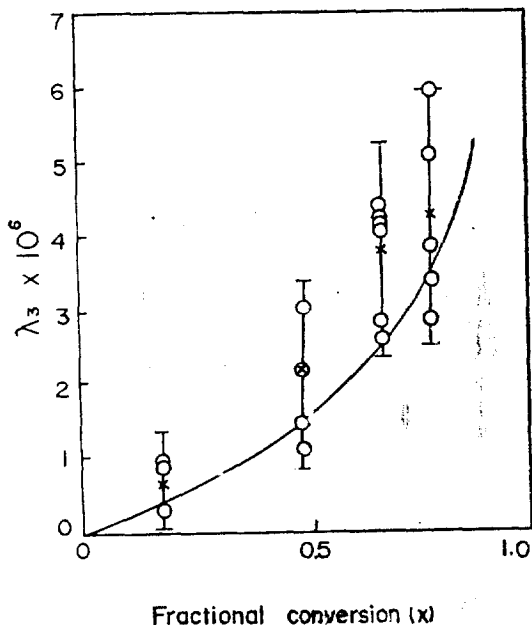


Figure 4. Calculated and observed branching parameter  $\lambda_3$  as a function of fractional conversion  $x$ :  $\times$ , averaged value;  $\circ$ , individual value for each run; vertical bars represent the error range of  $\lambda_3$ .

도의上昇에 따라 長鎖分岐가 增加하는 것은 速度論的研究로부터 豫想되는 結果이다<sup>16</sup>. 速度論的研究에서 誘導된  $\lambda_3$ 는 (11)과 같다<sup>16</sup>.

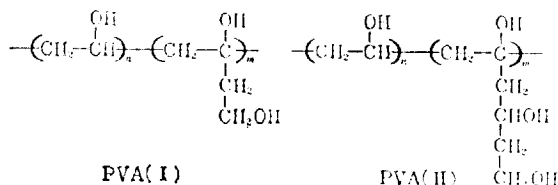
$$\lambda_3 = \frac{Cp \cdot 2}{M} \left( \frac{1}{x} \ln \frac{1}{1-x} - 1 \right) \quad (11)$$

$M$ 은 單位體의 分子量이고,  $x$ 는 重合率이며,  $Cp \cdot 2$ 는 Table I에서  $60^\circ\text{C}$ 의  $3.03 \times 10^{-4}$  값이 사용된다. Figure 4에 實測된  $\lambda_3$ 와 (11)식의  $\lambda_3$ 를 比較하기 위해 重合率에 따라  $\lambda_3$ 를 plot한 것과 (11)식에 依한 曲線이 表示되었다. 또 수직 Bar는  $[\eta]_{\text{obs}}/[\eta]_{\lambda=0}$ 를 決定하는데 초래되는  $\pm 3\%$ 의 誤差가 平均  $\lambda_3$ 를 中心으로 했을 때  $\lambda_3$ 에 미치는 誤差範圍를 나타낸다. 모든 試料의 觀測된  $\lambda_3$ 는 이 範圍에 들어 가지만 빠져 있다. 이 事實은 避할 수 없는 것임을 示唆한다. 重合率의 增加에 따라  $\lambda_3$ 가 增加하는 傾向은 (11)식의  $\lambda_3$ 의 傾向과 一致하고 있다. 이 事實은 (11)식을 誘導하는 過程이 正當하다는 것을 暗示한다. 또 PVA의 長鎖分岐과라메타  $\lambda_3$ 는

$10^{-6} \sim 10^{-5}$ 라 할 수 있다. 이것은 重量平均分子量을  $5 \times 10^5$ 라 하면 長鎖分岐 0.5~5個가 한分子에 있는 것이 된다.

#### 4. NMR Spectroscopy에 依한 短鎖分岐定量

PVA의 model 高分子인 PVA(I)은 1,2 위치에 炭素 14를 포함하는 VAc와 2,4 디아세톡시-1-부텐을 混性重合시켜 이 混性重合體를 加水分解하여 製造되고, 또한 PVA의 model 高分子인 PVA(II)는 1,2 위치에 炭素 14를 포함하는 VAc와 1,3,5-트리아세톡시-5-헥센을 混性重合시켜 이 混性重合體를 加水分解하여 製造되었다<sup>19,20,21</sup>.



再아세틸化 PVA(I)과 再아세틸化 PVA(II)의 主鎖메틴의 水素는 100MHz NMR에 依해 4.88 ppm에서 觀測되고 短鎖分岐가 되는 베타-아세톡시에틸기에 베타-水素( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ )는 再아세틸化 PVA(I)에 對해 4.12ppm, 再아세틸化 PVA(II)에 對해 4.07ppm에서 觀測된다<sup>19,21</sup>. 따라서 主鎖메틴의 水素 peak面積과 主鎖末端的 메틸렌의 水素를 포함한 베타-아세톡시에틸기의 베타-水素 peak面積을 基準하여 model 高分子의 混性重合體組成 즉 短鎖分岐量

Table III. Copolymer Composition N/M of Model Polymers

	Calculated from	
	<sup>14</sup> C-counting	NMR
PVA(I)	17.0	20.0
	12.0	16.2
	6.7	7.8
PVA(II)	23.4	33.2
	14.5	14.6
	12.4	11.6
	6.8	7.2

이 定量되었다. 또한 放射能測定에 依해서도 短鎖分岐量이 定量되었고 이들 結果가 Table III에 나타나 있다<sup>19,21</sup>. Table III에서 알 수 있는 바와 같이 두 方法에 依해 決定된 값들은 큰 n/m 값의 範圍에서는 相互間에 상당한 差異가 있으나, 작은 n/m 값의 範圍에서는 相互間에 近似的으로 一致한다. 이것은 n/m 값이 큰 混性重合體보다 n/m 값이 적은 混性重合體에 있어서 NMR의 peak의 分離가 좋기 때문이다. model 高分子의 NMR로부터 任意의 再아세틸화 PVA에 觀測되는 4.08ppm의 peak가 短鎖分岐의 存在로 因한 베타-아세톡시에틸기의 베타-水素의 peak로 歸屬된 셈이다. Nozakura 등은 이 研究에서 두 單位體單位의 短鎖分岐 model 高分子인 再아세틸화 PVA(II)의 베타-아세톡시에틸기의 베타-水素 peak의 位置는 再아세틸화 PVA 試料의 베타-아세톡시에틸기의 베타-水素 peak의 位置와 거의 同一하므로 PVA의 短鎖分岐의 크기는 두 單位體單位 혹은 그 以上の 單位를 가질 것이라고 提案하였다<sup>19,21</sup>. 6.15ppm에서 銳利한 peak를 주는 펜타클로로에탄(C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>)을 內部標

準物質로 하여 再아세틸화 PVA 試料의 베타-아세톡시에틸기의 베타-水素 peak面積을 測定하여 短鎖分岐가 定量되었다. 定量된 結果가 Table IV<sup>19</sup>와 Table V<sup>23</sup>에 나타나 있다. 베타-아세톡시에틸기는 短鎖分岐이외에 單位體, 重合體 및 溶媒의 連鎖移動에 依해 重合體末端에도 存在할 수 있으므로 短鎖分岐量은 重合體의 主鎖의 末端에 베타-아세톡시에틸기가 하나 있는 것으로 假定해서 計算된 것이다. 메탄올/VAc의 比를 크게해서 VAc를 重合했을때 生成되는 PVAc는 重合體兩末端에 베타-아세톡시에틸기를 가진다는 報告<sup>33</sup>가 있으므로 重合體兩末端에 베타-아세톡시에틸기가 있는 것으로 假定해서 短鎖分岐를 計算한 값이 表V의 괄호 안에 表示되어 있다. 最近 Adelman 등<sup>33</sup>은 220MHz-NMR에 依해 PVA의 두가지 다른 試料에 對해 定量한 短鎖分岐는 單位體單位물當 0.2몰%와 0.7몰%인 것으로 報告하였다. Table IV와 Table V에서 PVA의 短鎖分岐는 試料에 따라 0.1~1.7몰% (0.95몰%)인 것으로 Nozakura 등의 報告는 Adelman 등의 報告와 一致하고 있다. 分

Table IV. Amount of the -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH End Groups in PVA<sup>a</sup>

No.	% conv.	$\bar{P}_n^b$	Total end <sup>c</sup> mol%	Main-chain end <sup>d</sup> mol%	Branching end mol%
1	16.8	510	0.289	0.196	0.100
2	82.2	263	0.537	0.380	0.157

a Polymerization condition of original PVAc; in EtOAc, [M]=5.4mol/l, [BPO]=0.01mol/l, at 90°C.

b Determined by GPC.

c Measured by NMR.

d Calculated from  $\bar{P}_n$ .

Table V. Amount of Branching End Groups in Commercial PVA

Sample	$\bar{P}_n^a$	Total ends, mole-%	Main-chain ends, mole-% <sup>c</sup>	Branching ends, mole-%
A-2 <sup>b</sup>	315	0.80	0.32(0.63) <sup>d</sup>	0.48(0.17) <sup>d</sup>
A-4 <sup>b</sup>	165	2.42	0.74(1.47) <sup>d</sup>	1.68(0.95) <sup>d</sup>
B	326	0.79	0.31(0.61) <sup>d</sup>	0.48(0.18) <sup>d</sup>
C	670	0.28	0.15	0.13
D	1046	0.22	0.10	0.12

a Determined by GPC.

b A was acetylated and fractionated; these samples are fractions 2 and 4.

c Calculated from  $\bar{P}_n$ .

d Values in parentheses are calculated assuming -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH at both ends.

이된 短鎖分岐量에는  $-CH_2CH_2OH$ 의 末端을 가지는 長鎖分岐도 포함되어 있지만 短鎖分岐는 長鎖分岐보다 훨씬 많기 때문에 問題가 되지 않는다.

## 5. 結 言

工業적으로 重要한 高分子일 뿐만 아니라 하이드록실기를 가지는 機能性高分子로서도 重要한 PVA의 分岐定量에 關하여 最近의 Nozakura 등의 報告를 中心으로 紹介한 內容을 要約하면 다음과 같다. PVA의 長鎖分岐는 PVAc의 아세톡시基의 長鎖分岐보다 적은 것으로 알려져 있었으나 그라프트率方法의 研究에서 決定한 連鎖移動定數의 比較에 依하면 적지 않는 것으로 나타나며, GPC方法에 依해 觀測된 單位分子量에 對한 長鎖分岐數는  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  정도이다. PVA의 短鎖分岐는 NMR方法에 依해 單位體單位물當 0.1~1몰%로 觀測되어 상당히 많은 量이 된다.

定量된 PVA의 長鎖分岐량과 短鎖分岐量은 PVA의 여러가지 性質의 解釋에 도움을 줄 것으로 豫想된다. 分岐의 크기도 高分子의 性質에 影響주기 때문에 PVA의 長鎖分岐 및 短鎖分岐의 크기에 關한 詳細한 研究는 今後의 課題가 된다. 使用한 3가지 方法은 PVA의 分岐量을 直接 定量할 수 있게 했으나 精度가 優秀하다고 할 수 없으므로 앞으로 再現性이 좋은 分岐定량을 할 수 있는 方法이 또한 研究되어야 하겠다.

## 인 용 문 헌

1. T. Osugi, *Kobunshi Kagaku*, **5**, 123 (1948).
2. R. Inoue and I. Sakurada, *ibid.*, **7**, 211 (1950).
3. A. Nakajima and K. Furudate, *ibid.*, **6**, 460 (1949).
4. H. Shibukawa and A. Nakajima, *ibid.*, **10**, 512 (1953).
5. S. Matsumoto and K. Imai, *ibid.*, **14**, 419 (1957).
6. G.M. Burnett and H.W. Melville *J. Polym. Sci.*, **16**, 31 (1955).
7. S. Matsumoto and K. Imai, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 402 (1955).
8. S. Imoto, J. Ukida and T. Kominami, *ibid.*, **14**, 101 (1957).
9. O.L. Wheeler, S.L. Ernst and R.N. Crozier, *J. Polym. Sci.*, **8**, 409 (1952).
10. O.L. Wheeler, E. Lavin and R.N. Crozier, *ibid.*, **9**, 157 (1952).
11. J.R. Roland and L.M. Richards, *ibid.*, **9**, 61 (1952).
12. A. Nakajima and I. Sakurada, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 110 (1954).
13. E. Nagai and N. Sagane, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **59**, 794 (1956).
14. S. Nozakura, Y. Morishima and S. Murahashi *J. Polym. Sci.*, A-1, **10**, 2767 (1972).
15. S. Nozakura, Y. Morishima and S. Murahashi, *ibid.*, **10**, 2781 (1972).
16. S. Nozakura, Y. Morishima and S. Murahashi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **10**, 2853 (1972).
17. S. Nozakura, Y. Morishima and S. Murahashi, *ibid.*, **10**, 2867 (1972).
18. Y. Morishima, W.S. Kim and S. Nozakura, *Polym. J.*, **8**, 196 (1976).
19. Y. Morishima, H. Iimuro, Y. Irie and S. Nozakura, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **13**, 157 (1975).
20. Y. Morishima, Y. Irie, H. Iimuro and S. Nozakura, *Polym. J.*, **7**, 481 (1975).
21. S. Nozakura, Y. Morishima, H. Iimuro and Y. Irie, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 759 (1976).
22. Y. Morishima, Y. Irie, H. Iimuro and S. Nozakura, *ibid.*, **14**, 1267 (1976).
23. Morishima and S. Nozakura, *ibid.*, **14**, 1277 (1976).
24. Percy A. Small, *Advan. Polym. Sci.*, **18**, 55 (1975).



25. W.W. Graessley and H.M. Mittelhauser, *J. Polym. Sci.*, A-2, **5**, 431 (1967).
26. D.J. Stein, *Makromol. Chem.*, **76**, 170 (1964)
27. E.E. Drott and R.A. Mendelson, *J. Polym. Sci.*, A-2, **8**, 1361 (1970).
28. E.E. Drott and R.A. Mendelson, *ibid.*, **8**, 1373 (1970).
29. M. Kurata, H. Okamoto, M. Iwama, M. Abe, and T. Homma, *Polym. J.*, **3**, 739 (1972.)
30. M. Kurata, M. Abe, M. Iwama and M. Matsushima; *ibid.*, **3**, 729 (1972).
31. M. Kurata, *J. Soc. Rubber Ind, Japan*, **45**, 105 (1972).
32. L.M. Hobbs and V.C. Long, *Polymer*, **4**, 479 (1963).
33. R.L. Adelman and R.C. Ferguson, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 891 (1975).