

## 아세트산비닐의 메탄올계 저온 용액중합에 의한 다양한 분자량을 갖는 폴리비닐알코올의 제조

류 원 석<sup>†</sup> · 김 한 도<sup>\*</sup>

한국과학기술연구원 고분자연구부, \*서울대학교 섬유고분자공학과  
(1996년 5월 10일 접수)

## Preparation of Poly(vinyl alcohol) Having Various Molecular Weights by the Low Temperature Solution Polymerization of Vinyl Acetate in Methanol

Won Seok Lyoo<sup>†</sup> and Han Do Ghim<sup>\*</sup>

Division of Polymer Researches, Korean Institute of Science and Technology

\*Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University

(Received May 10, 1996)

요약: 저온 개시제인 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile (ADMVN))을 개시제로, 메탄올을 중합 용매로 사용하여 30, 40 및 50 °C에서 아세트산비닐 (vinyl acetate(VAc))의 용액중합을 시행하였으며, 중합 온도, 단량체와 용매의 비 및 개시제의 농도가 VAc의 폴리아세트산비닐 (poly(vinyl acetate) (PVAc))로의 전환율, PVAc의 아세틸기에 대한 가지화도 및 PVAc와 그의 비누화에 의해 얻어지는 PVA의 분자량에 미치는 영향을 고찰하였다. ADMVN을 이용하여 중합 온도를 낮춤으로서 고분자량의 PVA를 얻을 수 있었다. 전환율 5~85%에서 수평균 중합도 4000~15000의 PVAc가 합성되었다. 얻어진 PVAc를 비누화하여 제조된 PVA의 수평균 중합도는 1000~5500 및 syndiotactic diad 함량은 51~54%이었다. 아세틸기에 대한 가지화도는 중합 온도, 메탄올의 농도, 전환율 및 ADMVN 농도가 커질수록 증가하였다. PVA의 교대배열디아드기 함량은 낮은 중합 온도와 높은 메탄올 농도에서 중합된 PVAc로부터 얻어진 PVA의 경우에 더 큰 값을 보였다.

**ABSTRACT:** Vinyl acetate (VAc) was solution-polymerized at 30, 40, and 50 °C using 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN) as initiator and methanol as solvent, and effects of polymerization temperature, monomer to solvent ratio, and initiator concentration were investigated in terms of conversion of VAc into poly(vinyl acetate) (PVAc), degree of branching (DB) for acetyl group of PVAc, molecular weights of PVAc and resulting PVA obtained by saponifying it with sodium hydroxide. Low polymerization temperature by adopting ADMVN proved to be successful in obtaining PVA of high molecular weight. PVAc having number-average degree of polymerization ( $P_n$ ) of 4000~15000 was obtained at conversion of 5~85%. Saponifying so prepared PVAc yielded PVA having  $P_n$  of 1000~5500, and syndiotactic diad (S-diad) content of 51~54%. DB for acetyl group was increased with increasing polymerization temperature, methanol concentration, conversion, and ADMVN concentration. The S-diad content of PVA was higher with PVA prepared from PVAc polymerized at lower temperature and at higher methanol concentration.

**Keywords:** vinyl acetate, poly(vinyl acetate), poly(vinyl alcohol), low temperature solution polymerization.

서 론

비닐알코올(vinyl alcohol)의 호변이성질화 때문에 단량체의 직접 중합에 의해서는 얻어질 수 없는 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol) (PVA))은 그의 분자량, 비누화도 및 입체규칙성에 따라 호제, 의류나 산업용 섬유, 편광 및 포장용 필름, 분리용 필터 및 의학용 고분자에 이르기까지 광범위한 활용 범위를 갖는다. 또한 PVA는 높은 극한강도와 폴리에틸렌과 함께 최고 수준의 결정탄성률을 보유하고 있기 때문에 이로부터 형성시킨 섬유는 우수한 기계적 성질을 갖고 다른 고분자들에 비하여 월등히 우수한 내알칼리성, 해수저항성, 산소차단성 및 접착성을 나타내므로 산업용소재로서 석면대체용 고탄성을 유기 섬유, 콘크리트용 철근 대체물질 및 해양 수산물 양식용 어망 등에 이용될 수 있는 최적의 유기합성섬유로 생각되고 있다.<sup>1-4</sup> 따라서 PVA의 분자량을 다변화시키고 이를 제어하여 넓은 범위의 용도를 만족시키기 위한 연구의 필요성이 제기되어 왔다. 보통 수평균 중합도 약 2200(수평균 분자량 약 100000) 이상의 PVA를 고분자량 PVA라 하고 그 이하의 PVA들이 중간 분자량 및 저분자량 PVA로 나뉜다.<sup>1</sup> 국내외에서 상용화된 PVA의 경우 수평균 중합도 500~4000의 범위이고 저분자량과 고분자량의 PVA들을 동일한 중합 방법으로 제조한다는 것은 매우 어렵기 때문에, 저분자량뿐만 아니라 고분자량의 PVA까지를 여러 중합 변수를 조절하여 같은 중합 방법으로 제조한다는 것은 학문적으로나 공업적으로 중요한 의미를 갖는다.

PVA는 그 자체 단량체의 중합에 의해서는 얻어질 수 없으므로 비닐에스테르 계열의 전구체를 합성하고 이들을 알칼리나 산에 의해 가수분해하는 방법에 의해서 제조된다. 따라서 PVA 자체는 전혀 가치를 갖지 않는 선형 고분자이며 그의 수평균 중합도는 전구체의 값과는 많은 차이를 보인다.<sup>2-4</sup> 결국 PVA의 분자량과 분자량 분포를 향상시키기 위해서는 전구체를 합성하는 과정에서 가능한 한 가지의 생성을 억제해야 한다. 현재까지 PVA의 전구체로서 가장 광범위하게 사용되고 있는 폴리아세트산비닐(poly(vinyl acetate) (PVAc))은 아세트산비닐(vinyl acetate (VAc))을 중합하여 얻어지는데 VAc는 다른 비닐

계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 성장반응속도를 보이기 때문에,<sup>5</sup> 상당히 많은 가지가 생성되어 이로부터 얻어지는 PVA의 분자량을 높이고 분자량 분포를 고르게 하는 것이 어렵다고 알려져 있다.

PVA의 분자량과 분자량 분포를 향상시키기 위해서는 VAc의 중합 방법의 개선이<sup>6-13</sup> 필요한데 일반적으로 PVAc는 VAc의 벌크중합, 에멀전중합, 현탁중합 및 용액중합에 의해서 제조되고 있다. 벌크중합은 중합계 내에서 연쇄이동이 발생할 확률이 다른 중합법에 비해 상대적으로 낮기 때문에 고분자량의 PVAc를 제조할 수 있다는 장점은 있으나 VAc의 높은 반응열에<sup>14</sup> 기인한 반응속도의 상승과 점성도 조절의 어려움 때문에 높은 수준의 분자량과 전환율을 얻기가 힘들다. 에멀전중합은 일반적으로 중합도와 중합 속도를 동시에 향상시킬 수 있는 중합 방법으로 알려져 있으나, VAc의 경우 높은 성장반응속도를 보이기 때문에<sup>5</sup> 가지생성반응이 빈번히 일어나서 고분자량의 PVA를 얻기에는 어려움이 있다. 현탁중합은 그 개시기구가 열에 의한 개시제의 확산에 기초하고 있기 때문에 일반적으로 50℃ 이상의 상대적인 고온에서 중합이 진행되므로 역시 고분자량의 PVA를 제조하기는 힘들다.<sup>15-18</sup> PVA를 제조하기 위한 방법으로서 용액중합은 반응계에 존재하는 용매에 의하여 점성도와 발열의 조절이 비교적 용이하므로 여러 가지 용매를 이용한 VAc의 용액중합이<sup>19-26</sup> 많이 연구되었으나, 이 방법은 용매로의 빈번한 연쇄이동반응 때문에 가지생성반응과 종결반응이 자주 일어나서 고분자량의 폴리비닐알코올을 얻어내는데 불리하다. 또한 중합이 종료된 다음 용매를 제거해야 하는 별도의 과정이 추가되어야 한다는 단점도 있다. 중합 용매가 얻어지는 중합체의 입체규칙성에 미치는 영향도 많이 연구되어 왔는데 Imai 등은<sup>27,28</sup> VAc, 프로피온산비닐 및 부티르산비닐을 단량체로 하여 디메틸설폭시드(DMSO), 메탄올 및 페놀 등의 용매를 첨가하고 중합하여 용매의 영향을 살펴보았다. 그 결과 DMSO와 같은 고쌍극 자비프로톤 용매의 경우 정전기적인 인력으로 용매량이 증가할수록 동일배열 쪽으로 중합을 진행시키며 알코올계(메탄올 및 페놀) 용매는 아세틸기와 수소결합에 기인한 입체장애의 증가로 인해 그 함량이 증가할수록 교대배열 쪽으로 중합을 진행시킨다는 결과를 얻어냈다. PVA의

분자량, 분자량 분포 및 입체규칙성을 향상시키기 위해서 상기의 중합 방법들에 대해 저온에서 자외선이나 감마선과 같은 광을 이용한 중합들이 시도되어 왔으나, 복잡한 장치와 공정상의 문제점 등이 지적되고 있다.

일반적으로 고분자량 PVA를 제조하기 위한 VAc의 용액중합은 중합시 발생하는 빈번한 가지화 반응을 억제하기 위하여 연쇄이동상수( $C_s$ ) 값이 작은 용매를 사용하여 이루어지는데, 대표적인 용매들로는 DMSO ( $C_s$  at 60 °C =  $2.0 \times 10^{-4}$ ), 벤젠 ( $C_s$  at 60 °C =  $(1.1 \sim 3.0) \times 10^{-4}$ ), 삼차부틸알코올(TBA) ( $C_s$  at 60 °C =  $(0.5 \sim 1.3) \times 10^{-4}$ ), 에틸아세테이트( $C_s$  at 60 °C =  $(1.1 \sim 3.4) \times 10^{-4}$ ) 및 메탄올( $C_s$  at 60 °C =  $(2.3 \sim 6.0) \times 10^{-4}$ ) 등을 들 수 있다. 이 중 벤젠을 용매로 사용한 경우에는 얻어지는 PVAc의 선형성은 우수하지만 고분자량의 PVA를 얻기는 어렵다고 알려져 있다. 또한 본인 등에<sup>29,30</sup> 의해서 DMSO와 TBA를 중합 용매로 하는 VAc 및 피발산비닐의 중합법이 연구되었는데, 높은 전환율로 선형성이 우수한 고분자량의 전구체를 제조할 수는 있었으나, 중합 후 용매를 제거해야 하기 때문에 연속적으로 PVA를 제조할 수는 없었다.

직접 비누화의 장점이 있는 메탄올을 이용하는 VAc의 용액중합에 대해서도 많은 연구가 진행되어 왔다. Yano와 Matsumoto는<sup>31</sup> 55~70 °C의 중합 온도에서 다양한 메탄올/VAc 몰비로 용액중합을 시행하여 메탄올/VAc의 몰비가 중합 속도에는 영향을 미치지 않는다는 결과를 얻었다. 이밖에도 Alexandru와 Opris<sup>32</sup> 및 Sakurada 등이<sup>33</sup> 다양한 메탄올/VAc 몰비에서의 VAc의 용액중합 거동에 관한 연구 결과를 발표한 바 있으나, 이제까지의 연구 결과는 모두 50 °C 이상의 상대적인 고온에서 진행되어온 것이다. 그 결과 높은 중합 온도에 기인한 빠른 연쇄이동반응 때문에 고분자량의 PVA를 제조하는 것은 불가능하였다.

따라서 이 연구에서는 직접 비누화를 시행할 수 있을 것으로 기대되는 메탄올을 중합 용매로 사용하고 메탄올의 상대적으로 높은 연쇄이동상수 값에 따른 분자량의 저하를 방지하기 위해서 50 °C 이하 25 °C에서도 효과적인 개시반응을 일으킬 수 있는 저온 개시제인 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN)

을 개시제로 이용한 VAc의 저온 용액중합을 시행함으로써 중합 조건이 얻어지는 PVAc와 PVA의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 메탄올의 투입량을 변화시키면서 VAc의 저온 용액중합을 실시하여 저분자량부터 고분자량까지의 다양한 분자량을 갖는 PVA를 제조하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** VAc는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압중류에 의하여 정제하여 사용하였고 개시제인 ADMVN은 메탄올로 재결정하여 사용하였으며 물은 전체 실험 과정에서 탈 이온수를 사용하였다. 그 밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

**VAc의 저온 용액중합.** 100 mL 용량의 실린더형 3구 중합관에 VAc와 용매인 메탄올을 단량체에 대해 일정 비율로 넣고 교반하면서 피로갈룰-알칼리 수용액 트랩 및 드라이어라이트 트랩을 통과시켜 산소와 수분을 제거한 질소를 3시간 동안 거세게 통과시켜 산소를 제거하고 온도를 중합 온도까지 올린 다음 개시제인 ADMVN을 넣은 후 소정시간 동안 중합하여 얻은 중합액을 헥산과 벤젠에 침전과 용해를 반복하여 잔류 단량체와 용매를 제거한 뒤 진공하 60 °C에서 1일간 건조하였다.

**PVAc의 비누화.** PVAc 2g을 메탄올 100 mL에 완전히 녹인 용액에 40% 수산화나트륨 수용액 2.5 mL를 서서히 떨어뜨린 다음 상온에서 5시간 교반하고 생성물을 여과한 뒤 메탄올로 철저히 세척하여 아세트산나트륨을 제거한 후 진공하 50 °C에서 건조하였다. 얻어진 PVA의 비누화도는 비누화 반응 후의 무게변화와 <sup>1</sup>H 핵자기공명 분광분석법을 이용하여 계산하였다.

**PVA의 아세틸화.**<sup>12</sup> 100 mL 용량의 3구 플라스크에 PVA 1g, 무수아세트산 20 mL, 아세트산 20 mL 및 피리딘 2 mL를 넣고 질소 기류하 100 °C에서 24시간 동안 반응시킨 뒤, 생성물을 여과하고 메탄올과 물로 용해와 침전을 반복하여 정제한 뒤 진공하 60 °C에서 건조하였다.

**점성도법에 의한 분자량 측정.** 중합된 PVAc 및 iPVA를 아세틸화시켜 얻은 PVAc의 고유점성도

$[\eta]$ 는 PVAc를 벤젠에 녹여 용액의 농도를 0.2~0.5 (w/v)로 변화시키면서 Ubbelohde 점성도계를 사용하여 30 °C에서 측정한 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVAc의 고유점성도는 다음과 같은 Mark-Houwink 식에<sup>34</sup> 의해 수평균 중합도로 환산되었다.

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

단,  $P_n$ : PVAc의 수평균 중합도

<sup>1</sup>H 핵자기공명 분광분석 (<sup>1</sup>H-NMR). PVAc 및 PVA의 구조 확인, 비누화도 및 교대배열디아드기의 함량을 얻어내기 위해서 시료를 DMSO로 녹여 Bruker사의 AC 200 NMR spectroscopy를 사용하여 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 얻어내었다.

### 결과 및 고찰

DMSO나 TBA를 중합 용매로 하여 PVA의 전구체를 중합한 본인 등의<sup>29-31</sup> 결과가 이미 알려져 있으나 용매의 특성에 따른 연속 공정의 어려움을 해소하고자 이 연구에서는 PVAc의 비누화시에 PVAc의 용매이자 비누화 반응의 촉매인 메탄올을 중합 용매로 사용하여 VAc를 저온에서 용액중합하였다. 부가중합에 많이 사용되는 아조비스이소부티로니트릴이나 벤조일퍼옥시드는 50 °C 이하에서는 효과적으로 개시가 되지 않았으므로 25 °C까지의 저온에서 효과적으로 단량체를 개시시킬 수 있는 ADMVN을 개시제로 이용하였다. 용매인 메탄올과 VAc의 몰비(메탄올/VAc (mol/mol))는 1/9~6/4로 하여 개시제의 농도를 변화시키면서 VAc를 중합하였다.

VAc의 용액중합에 있어서 중합 용매로 메탄올을 사용한 경우 온도에 따른 연쇄이동상수의 값은 다음의 식들과 같은 관계를 갖는다.<sup>35</sup>

$$C_m = 4.8 \times 10^{-3} \times \exp\left(-\frac{1096}{T}\right) \quad (2)$$

$$C_p = 0.1 \times \exp\left(-\frac{1783}{T}\right) \quad (3)$$

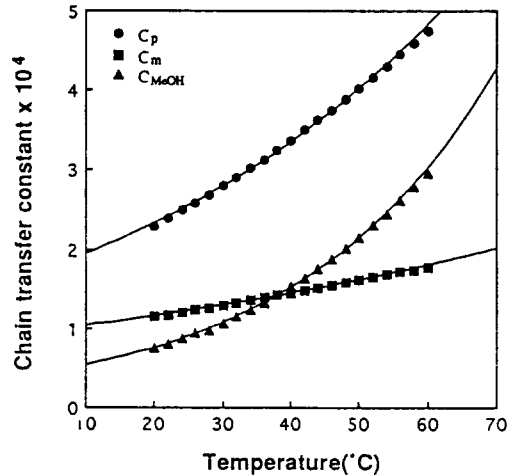


Figure 1. Theoretical plots of chain transfer constants to VAc ( $C_m$ ), PVAc ( $C_p$ ), and methanol ( $C_{MeOH}$ ) vs. polymerization temperatures.

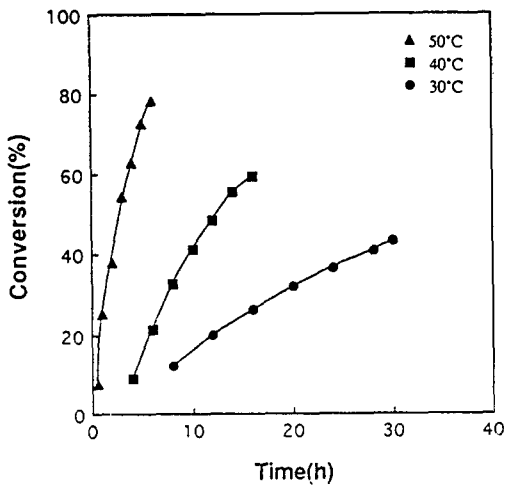
Table 1. Theoretical and Experimental Chain Transfer Constants for VAc Polymerization in Methanol<sup>35</sup>

rate constant	temp.			experimental
	30 °C	40 °C	50 °C	
$C_m \times 10^4$	1.25	1.40	1.57	1.98
$C_p \times 10^4$	2.64	3.19	3.82	
$C_{MeOH} \times 10^4$	0.98	1.42	2.01	2.55

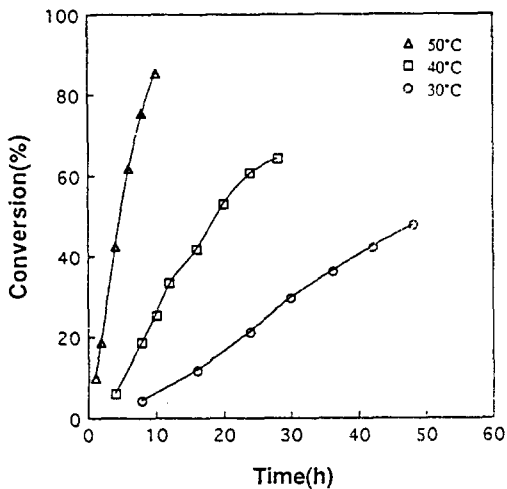
$$C_{MeOH} = 9.15 \times \exp\left(-\frac{3435}{T}\right) \quad (4)$$

- 단,  $C_m$  : VAc로의 연쇄이동상수
- $C_p$  : PVAc로의 연쇄이동상수
- $C_{MeOH}$  : 메탄올로의 연쇄이동상수
- $T$  : 중합 온도(K)

식 (2), (3) 및 (4)를 이용하여 각각 계산한 온도에 따른 VAc, PVAc 및 메탄올로의 연쇄이동상수 값을 보인 것이 Fig. 1이다. 또한 30, 40 및 50 °C에서의 연쇄이동상수의 이론값들과 다른 연구자들의 50 °C에서의 실험값을 Table 1에서 보였다. 이론값이 실험값에 비해 약간 작기는 하지만 어느 정도 일치하는 결과를 보이고 있다. 이로부터 VAc 및 PVAc로의 연쇄이동은 온도가 감소함에 따라 거의



(a)



(b)

**Figure 2.** Plots of conversions of VAc into PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C using ADMVN concentration of  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub> with methanol/VAc of 1/9 (mol/mol) (a) and 5/5 (mol/mol) (b) vs. polymerization times.

일정하게 감소하고 있으나 메탄올로의 연쇄이동의 경우 급격한 감소를 보이고 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 중합 온도를 낮추는 것은 전반적인 연쇄이동 반응에 의한 가지생성반응의 가능성을 낮출 수 있을 뿐 아니라 특히 중합 용매인 메탄올로의 연쇄이동반

응을 상대적으로 많이 감소시켜줄 것으로 기대된다. Fig. 2(a) 및 2(b)는 ADMVN 농도가  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub>인 경우 각각 메탄올/VAc 몰비가 1/9 및 5/5일 때, 30, 40 및 50 °C의 중합 온도에서 반응 시간에 대한 전환율을 보인 것이다. 두 경우 공히 중합 온도가 높아지면 전환율이 빠른 속도로 증가하고 있지만, 몰비가 1/9인 경우가 5/5인 경우에 비하여 모든 온도에서 더욱 빠르게 중합이 진행된다는 것을 알 수 있다. 이는 메탄올의 비율이 많아지는 경우, 용매로의 연쇄이동이 발생할 확률이 높아져서 고분자쇄의 성장 속도가 지연되기 때문인 것으로 생각된다.

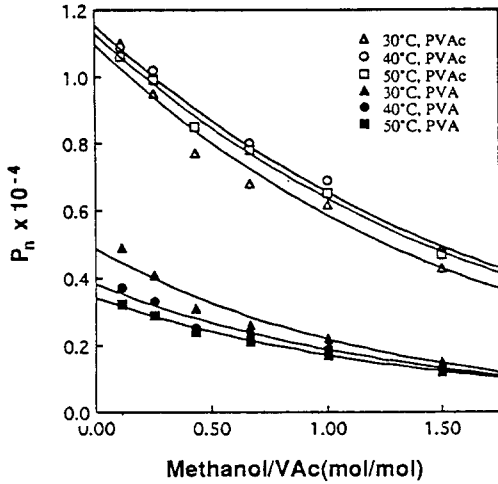
30, 40 및 50 °C의 중합 온도에서 ADMVN 농도  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub>로 메탄올/VAc 몰비를 다양하게 변화시키면서 VAc를 용액중합하여 제조한 PVAc와 이를 비누화하여 얻은 PVA의 수평균 중합도를 나타낸 것이 Fig. 3이다. PVAc나 이로부터 얻은 PVA는 공히 낮은 중합 온도와 낮은 메탄올/VAc 몰비에서 중합이 이루어져야 연쇄이동의 확률이 낮아져서 높은 수평균 중합도가 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또한 중합 조건에 따라 PVA의 수평균 중합도를 다양한 범위에서 변화시킬 수 있음이 관찰되었다.

PVAc의 수평균 중합도( $P_n$ )와 메탄올/VAc 몰비와의 관계는 다음 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} + C_{MeOH} \frac{[MeOH]}{[M]} + E_{tr} \quad (5)$$

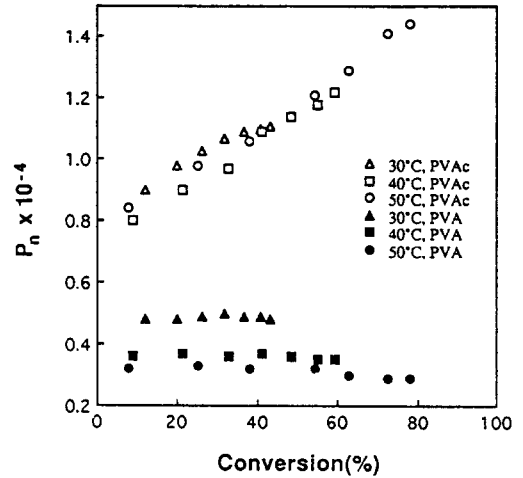
- 단,  $k_p$ ,  $k_t$  : 각각 성장 및 정지 반응의 속도 상수
- $R_p$  : PVAc의 성장 반응 속도
- $[M]$  : VAc의 농도
- $[MeOH]$  : 메탄올의 농도
- $E_{tr}$  : 기타의 연쇄이동반응의 영향

식 (5)에서 알 수 있듯이 VAc 농도에 대한 메탄올의 몰비가 증가하면 PVAc의 수평균 중합도는 점차로 낮아지게 되며 중합 온도가 낮아지면 모든 연쇄이동상수 값, 특히  $C_{MeOH}$ 의 값이 작아지므로 PVAc의 수평균 중합도는 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 4(a) 및 4(b)는 ADMVN 농도가  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub>인

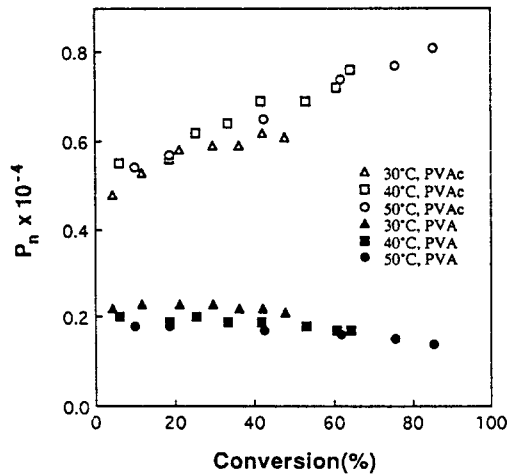


**Figure 3.** Plots of ( $P_n$ )s of PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C using ADMVN concentration of  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub> and resulting PVA vs. methanol concentrations.

경우 각각 메탄올/VAc 몰비가 1/9 및 5/5일 때, 30, 40 및 50 °C의 중합 온도에서 전환율에 대한 PVAc 및 이로부터 얻어지는 PVA의 수평균 중합도를 보인 것이다. 두 경우 공히 모든 온도에서 전환율이 증가함에 따라 PVAc의 수평균 중합도는 증가하고 있으나 이로부터 얻어지는 PVA의 수평균 중합도는 VAc의 PVAc로의 전환율 약 40%까지는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 3가지 중합 온도 공히 1/9에서 얻어진 PVA의 수평균 중합도가 5/5에서 얻어진 경우보다 훨씬 큰 값을 나타내는 사실로부터 5/5인 경우에 메탄올로의 연쇄이동반응이 1/9의 경우보다 확연히 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 특히 몰비가 1/9인 경우 30 °C의 중합 온도에서 제조된 PVAc는 다른 온도에서 중합된 PVAc들과 유사한 정도의 수평균 중합도를 보이지만 이로부터 얻어진 PVA는 상대적으로 높은 수평균 중합도를 보임으로써 이 중합 조건에서 선형성이 우수한 PVAc가 얻어짐을 알 수 있다. 1/9인 경우에 중합 온도 차이에 따른 PVA의 수평균 중합도의 차이가 크게 나타났다. 1/9의 경우 용매의 양이 적기 때문에 가지화 반응에 주로 기여하는 것은 높은 중합 온도이다. 따라서 중합 온도를 낮춤으로써 고분자량의 PVA가 얻어질 수 있었다. 반면에, 5/5의 경우 용매의 양이 많아 연쇄



(a)

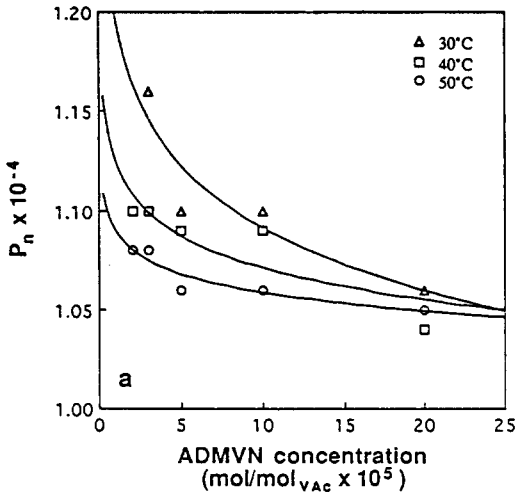


(b)

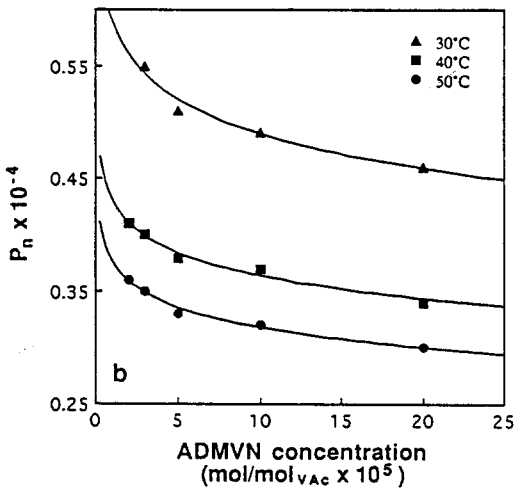
**Figure 4.** Plots of ( $P_n$ )s of PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C using ADMVN concentration of  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub> with methanol/VAc of 1/9 (mol/mol) (a) and 5/5 (mol/mol) (b) vs. conversions.

이동반응이 빈번히 일어났기 때문에 중합 온도를 30 °C까지 낮추었음에도 불구하고 그다지 큰 분자량은 얻어지지 않았으며 중합 온도 차이에 따른 수평균 중합도의 차이도 크게 나타나지 않았다.

Fig. 5(a) 및 5(b)는 메탄올/VAc 몰비 1/9에서



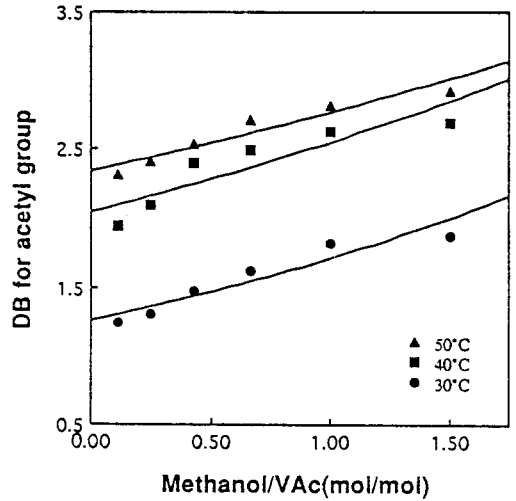
(a)



(b)

**Figure 5.** Plots of ( $P_n$ )s of PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C at similar conversion of about 40% with methanol/VAc of 1/9 (mol/mol) (a) and resulting PVA (b) vs. ADMVN concentrations.

ADMVN 농도에 따른 PVAc와 그로부터 얻어지는 PVA의 수평균 중합도와와의 관계를 보인 것이다. 중합체의 분자량에 미치는 ADMVN 농도의 효과만을 비교해 보기 위해서 모든 PVAc들은 전환율 약 40%의 비슷한 전환율에서 얻어졌다. 모든 중합 온도에서 ADMVN 농도가 극히 희박해질수록 PVAc와

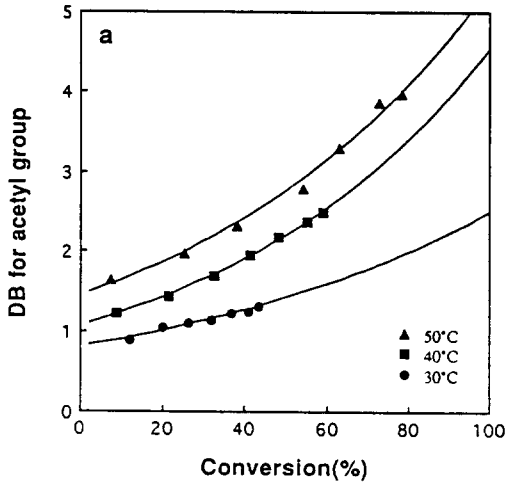


**Figure 6.** DB for acetyl group of PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C using ADMVN concentration of  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol VAc with methanol concentration.

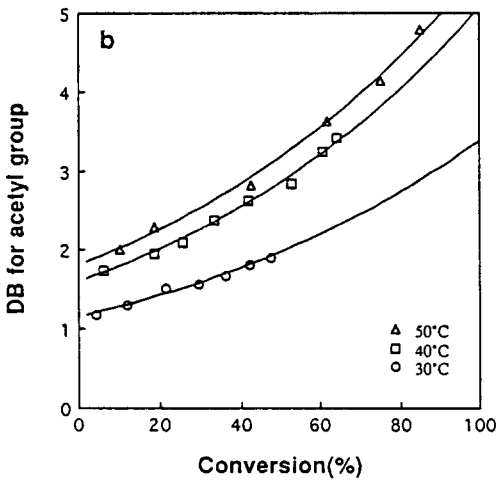
PVA의 수평균 중합도가 급격히 증가하고 있으며 ADMVN 농도가 증가함에 따라 수평균 중합도의 감소폭이 작아짐을 알 수 있다.

ADMVN 농도가  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol VAc인 경우 메탄올/VAc 몰비의 변화에 따른 PVAc의 아세틸기에 대한 가지화도 (degree of branching (DB))의 변화를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 메탄올의 함량이 많아질수록 30, 40 및 50 °C에서 공히 가지화도의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 이유는 메탄올의 양이 증가됨에 따라 연쇄이동반응이 빈번해지기 때문이다. 또한 중합 온도가 낮아질수록 가지화도 값은 작아지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 중합 온도가 낮아짐에 따라 메탄올의 연쇄이동상수 값이 작아져서 그 결과로 연쇄이동이 발생할 확률이 작아지기 때문인 것으로 생각된다.

ADMVN 농도  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol VAc인 경우 메탄올/VAc 몰비 1/9 및 5/5에서의 전환율에 따른 가지화도의 값을 나타낸 것이 Fig. 7(a) 및 7(b)이다. 메탄올/VAc의 몰비에는 관계없이 모든 중합 온도에서 전환율이 증가함에 따라 가지화도 값이 증가하는 것을 볼 수 있으며 30 °C의 경우가 40 및 50 °C의 경우보다 가지생성반응이 더디게 발생한다는 것을 알 수 있다. 또한 중합 온도가 낮아질수록 가지의 생성



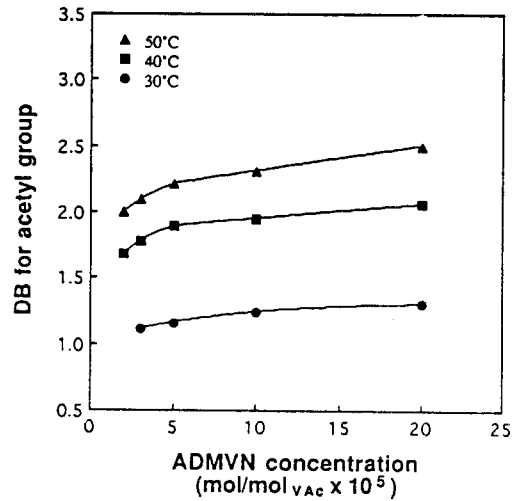
(a)



(b)

**Figure 7.** DB for acetyl group of PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C using ADMVN concentration of  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub> with methanol/VAc of 1/9 (mol/mol) (a) and 5/5 (mol/mol) (b) with conversion.

속도뿐 아니라 그 절대적인 양도 감소한다는 것을 알 수 있다. 메탄올/VAc 몰비가 1/9인 경우에 비해 5/5인 경우는 많아진 메탄올 함량에 따른 연쇄이동반응의 증가로 인해 같은 정도의 전환율에서 가지생성반응이 더욱 활발하게 발생하는 것을 알 수 있다.

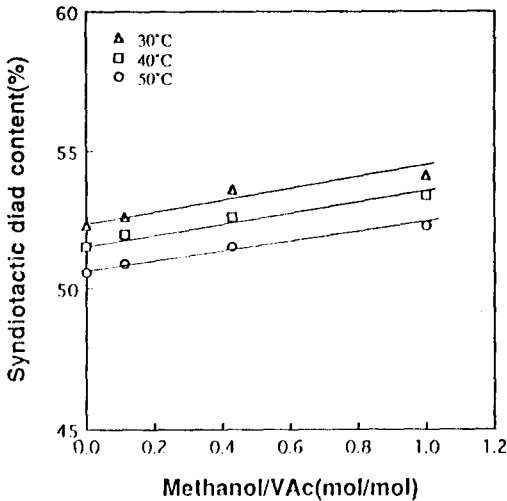


**Figure 8.** DB for acetyl group of PVAc obtained by solution polymerization of VAc at 30, 40, and 50 °C at similar conversion of about 40% with methanol/VAc of 1/9 (mol/mol) with ADMVN concentration.

Fig. 8은 VAc를 메탄올/VAc 몰비 1/9로 중합하여 유사한 전환율(약 40%)에서 얻어낸 PVAc들의 아세틸기에 대한 가지화도를 ADMVN 농도에 따라 나타낸 것이다. 모든 중합 온도에서 공히 ADMVN 농도가 증가할수록 가지화도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 유사한 전환율에서 얻어낸 PVAc들이라 할지라도 그 전환율에 다다른 중합 시간들이 달랐기 때문에 차이를 보인 것으로 예측된다. 즉 일정한 전환율에 다다른 시간이 느릴수록(개시제 농도가 적을수록) 작은 가지화도가 얻어졌다. 40 및 50 °C에서는 ADMVN 농도가 극히 희박한 경우 그 값이 증가함에 따라 가지화도의 급격한 증가가 관찰된 것과는 달리 30 °C의 경우에는 거의 일정한 가지화도를 보였는데, 이는 30 °C에서는  $C_{MeOH}$  값이 급격히 작아져서 40 및 50 °C의 경우에 비해 중합 속도가 ADMVN 농도에 큰 영향을 받지 않을 정도로 작아졌기 때문인 것으로 생각된다.

이 연구에서는 제조된 PVA의 입체규칙성에 미치는 중합 온도 및 중합 용매인 메탄올의 영향을 고찰해 보았다. Fig. 9는 중합 온도 및 메탄올 농도에 따른 PVA의 교대배열디아드기의 함량을 PVA의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로부터 계산하여 나타낸 것으로 메탄올의 양이 증가함에 따라 얻어지는 PVA의 교대배





**Figure 9.** Effect of methanol concentration and polymerization temperature on the syndiotacticity of the resultant PVA.

열디아드기 함량이 증가함을 알 수 있다. 이는 VAc의 중합시 페놀이나 메탄올 등의 알코올계 중합 용매의 경우 그들의 아세틸기와의 수소결합에 기인한 입체장애의 효과로 동일배열 연쇄 (isotactic sequence) 보다 교대배열 연쇄 (syndiotactic sequence)가 많이 생성된다는 Imai 등의<sup>27,28</sup> 결과와 일치하는 것이다. 중합 온도가 낮아짐에 따라 교대배열디아드기의 함량이 많아지고 있으나 단량체가 VAc로 교대배열성을 발현하기 위한 그의 구조 효과가 피발산비닐이나<sup>36</sup> 삼플루오르화 아세트산비닐들처럼 우수하지 않아 그 다지 큰 값의 차이는 나타나지 않았다.

### 결 론

고분자량 PVAc 및 PVA를 제조하는데 있어 벌크 중합의 단점인 낮은 전환율을 극복하고 일반적인 용액중합에서는 기대할 수 없는 직접 비누화를 가능하게 하며 다양한 분자량을 갖는 PVA를 제조하고자 메탄올을 중합 용매로 하여 VAc의 저온 용액중합을 시행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. VAc를 메탄올을 용매로 하며 저온 개시제인 ADMVN으로 개시시켜 30, 40 및 50 °C에서 용액 중합하여 VAc의 PVAc로의 전환율 5~85%에서 PVAc를 얻어냈다. PVAc의 수평균 중합도는 4000

~15000이었고 이를 완전히 비누화하여 수평균 중합도 1000~5500인 다양한 분자량의 혼성배열 PVA를 제조하였다.

2. 메탄올의 농도, 중합 온도 및 개시제 농도가 낮아짐에 따라 수평균 중합도가 큰 PVA가 얻어졌고 PVA의 수평균 중합도는 VAc의 PVAc로의 전환율 약 50%까지는 전환율 증가에 따른 PVAc의 수평균 중합도 증가와 관계없이 일정하였다. PVA의 아세틸기에 대한 가지화도는 중합 온도, 개시제 농도 및 메탄올/VAc의 몰비가 낮아짐에 따라 감소하였다.

3. 제조된 PVA들의 교대배열디아드기의 함량은 중합 온도가 낮아지고 중합 용매인 메탄올의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 그 값은 약 51~54% 정도를 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. F. L. Marten, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Eds., 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", C. A. Finch, Ed., p. 339-388, John Wiley and Sons, New York, 1973.
3. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", M. Lewin, Ed., p. 3-9 and p. 361-386, Marcel Dekker, New York, 1985.
4. M. Masuda, "Polyvinyl Alcohol-Development", C. A. Finch, Ed., p. 403-422 and p. 711, John Wiley and Sons, New York, 1991.
5. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 106-161, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
6. R. Lanthier, U. S. Patent 3,303,174 (1967).
7. A. Y. Sorokin, V. A. Kuznetsova, and T. D. Korneva, USSR Patent 507,590 (1976).
8. M. E. Rozenberg, S. G. Nikitina, and G. I. Khvatova, USSR Patent 594,124 (1978).
9. A. F. Nikolaev, K. V. Belogorodskaya, N. P. Kukushkina, and O. A. Pigulevskaya, USSR Patent 1,016,305 (1978).
10. T. C. Wu and J. C. West, U. S. Patent 4,463,138 (1982).
11. K. Kamiake and F. Ueda, Japan Patent 62-064,807 (1987).

12. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
13. W. S. Lyoo, B. C. Kim, C. J. Lee, and W. S. Ha, *Eur. Polym. J. Short Commun.*, in press (1996).
14. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis", vol. 3, p. 197-199, Academic Press, New York, 1980.
15. M. Bravar, J. S. Rolich, N. Ban, and V. Gnjatovic, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **47**, 329 (1974).
16. H. M. Collins, U. S. Patent 2,388,601 (1945).
17. W. K. Wilson, U. S. Patent 2,473,929 (1949).
18. F. L. M. Schouteden and R. G. Tritsmans, U. S. Patent 2,565,783 (1951).
19. K. Ito, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1481 (1972).
20. L. M. Minsk and E. W. Taylor, U. S. Patent 2,582,055 (1952).
21. A. Conix and J. Smets, *J. Polym. Sci.*, **10**, 525 (1953).
22. S. Okamura and T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, **17**, 428 (1955).
23. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, and R. Johnston, *J. Polym. Sci.*, **29**, 355 (1958).
24. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", 2nd Ed., p. 238, Wiley Interscience, New York, 1968.
25. M. Ueda and K. Kajitani, *Macromol. Chem.*, **108**, 138 (1967).
26. W. R. Conn and H. T. Neher, *J. Polym. Sci.*, **5**, 355 (1950).
27. K. Imai, T. Shiomi, N. Oda, and H. Otsuka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3225 (1986).
28. K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, T. Kawanishi, and T. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1962 (1988).
29. Won Seok Lyoo, Ph.D. thesis, Seoul Nat. Univ. (1994).
30. Won Seok Lyoo, Beom Jun Kim, and Wan Shik Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(3), 231 (1996).
31. M. Yano and M. Matsumoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 763 (1957).
32. L. Alexandru and M. Opris, *Vyskomol. Soed.*, **3**, 306 (1961).
33. I. Sakurada, Y. Sakaguchi, and K. Hashimoto, *Kobunshi Kagaku*, **18**, 694 (1961).
34. A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954).
35. F. L. Marten and C. W. Zvanut, "Polyvinyl alcohol-Development", C. A. Finch, Ed., p. 49-51, John Wiley and Sons, New York, 1991.
36. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**(16) (1996).