Polymer (Korea) Vol. 26, No. 2, pp 168 173 (2002)

침전법에 의한 폴리비닐부티랄의 제조 및 특성분석

서광원 · 김덕준†
성균관대학교 화학공학과
(2001년 7월 2일 접수, 2002년 1월 17일 채택)

Preparation of Poly(vinyl butyral) by Precipitation Method and Its Characterization

Kwang Won Seo and Dukjoon Kim†
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Kyungki 440-746, Korea
†e-mail:djkim@skku.ac.kr
(Received July 2, 2001; accepted January 17, 2002)

요 약 : 폴리비닐알코올(PVA)을 부틸알데히드로 아세탈화하여 폴리비닐부티랄(PVB)을 합성하였다. PVB는 물을 용매로 침전법에 의하여 입자형태로 제조되었으며 생성된 PVB의 화학적 물리적 특성을 여러 방법을 이용하여 분석, 측정하였다. 제조된 PVB입자는 100 700 ㎛의 입도분포내에서 약 380 ㎛의 평균입자크기를 나타내었다. PVB의 화학구조는 FT/IR과 NMR을 이용하여 확인할 수 있었으며 적정분석 결과 아세탈화정도는 약 77%로 나타났다. DSC 분석결과 PVA가 PVB로 아세탈화됨에 따라 PVA의 결정성이 사라졌으며, 유리전이온도가 70 ℃근처에서 나타났다. TGA 분석결과 제조된 PVB는 반응물인 PVA에 비해 열적으로 매우 안정하여 300 ℃까지 열분해를 보이지 않았다. 용해도 분석결과 PVB는 PVA와는 달리 알콜류에는 용해되었으나 물에는 용해되지 않았다.

ABSTRACT : Poly(vinyl butyral) (PVB) was synthesized by acetalization of poly(vinyl alcohol) (PVA). PVB was prepared in particulate forms in water, and chemical and physical properties of the products were characterized using various techniques. The prepared PVB had size distribution from 100 to 700 ㎛ with mean diameter of about 380 ㎛. The chemical structure of PVB was characterized using FT/IR and NMR, and the average degree of acetalization was determined to be 77% from the titration measurement. DSC data showed that the crystalline structure of PVA vanished as acetalization reaction proceeded to produce PVB, and the glass transition temperature emerged at about 70 ℃. TGA data showed that PVB was much more thermally stable than PVA, and showed no degradation up to 300 ℃. Solubility test showed that PVB was soluble in alcohols but insoluble in water, being totally different from PVA.

Keywords **:** *poly(vinyl butyral), precipitation, acetalization.*

서 론

폴리비닐부티랄(PVB)은 강산의 존재 하에서 폴리비닐알코올(PVA)과 부티랄 알데히드(butyral aldehyde)로부터 제조되는 아세탈(acetal)의 한 종류이다.[1] 반응조건에 따라 초산기(acetic acid group), 수산기(hydroxyl group), 그리고 아세탈기(acetal group)의 비가 다른 PVB를 얻을 수 있으며, 수산기는 부수적인 가교결합에 사용될 수 있다.

PVB는 적층 안전유리(laminated safety glass)제조에 있어 접착제로 가장 많이 사용되며, 직물공업에서는 내마모성, 내구성, 강도, 미끄럼 조절(slippage

control)을 부여하기 위해 분산제로 많이 사용된다.[2] 현재 국내에서 시판되고 있는 PVB는 대부분을 수입에 의존하고 있으며 그 중 95%는 적층 안전유리의 제조에 사용되고 5%정도만이 성형품 등의 제조에 사용된다.

PVB를 제조하는 방법에는 균일계 반응법, 용해법 그리고 침전법 등이 있다.[3] 균일계 반응법은 PVA수용액에 아세탈화 반응이 진행됨에 따라 용매를 계속적으로 도입하여 PVB의 침전을 막는 공정으로 고 아세탈화 및 아세탈 그룹의 단 분산도를 유도할 수 있는 장점이 있으며, 용해법의 경우 PVA 파우더는 용해하지 못하지만 알데히드와 PVB를 용해할 수 있는 용매를 이용하여 비 균일 상에서 균일 상으로의 반응을 유도하는 공정으로 용액 상으로 생산물을 얻을 수 있는 장점이 있으나, 두 방법 모두 용매의 사용에 따라 공업적으로 비싼 단점이 있다. 한편, 침전법은 PVA 수용액에 알데히드를 넣어주면서 산 또는 산성 염촉매 하에서 PVB를 제조하는 방법이다. 이때 나타나는 침전물을 숙성시키고 기계적으로 교반하여 중합한 다음 물로 씻어내는 여과처리 공정 후 침전물을 건조시키는 공정을 거치면 분말상의 물질을 얻을 수 있는데 생산물의 분리가 쉽고 경제적인 장점이 있다. 그러나 반응초기의 침전물이 낮은 아세탈화 정도(degree of acetalization)를 가지고 있고 침전물과 알데히드간의 상 분리에 따라 생성물이 균일하지 않은 아세탈화 분포를 가지는 단점이 있다. 이러한 문제점만 해결될 수 있다면 침전법은[4-7] PVA로부터 PVB를 제조하는데 있어 가장 우수한 방법이 될 것이다.

본 연구에서는 상업적으로 응용 가능성이 높은 침전법을 이용하여 PVB를 제조하고 제조된 PVB의 화학적, 물리적 물성을 파악함으로써 고른 입자분포 및 높은 아세탈화 정도를 갖는 PVB 제조 조건을 확립하였다.

실 험

재 료. PVB를 제조하기 위하여 다음과 같은 시약을 사용하였다. 중합도가 1700인 PVA를 (주)동양화학에서 구입하여 반응물로 사용하였으며, 부틸 알데히드(butyl aldehyde)는 순도 99%로서 (주)Acros 화학에서 구입하여 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 산 촉매로서는 염산(HCl, (주)대정화학)을 사용하였으며, 반응매개로서 증류수를 사용하였다. 또한 적정을 통한 아세탈화 정도를 측정하기 위하여 pyridine acetic anhydride, ethylene dichloride, 0.5 N 농도의 KOH수용액을 사용하였으며 지시약으로는 페놀프탈레인용액을 사용하였다.

PVB의 합성. PVA를 아세탈화하여 PVB를 제조하였다. 우선 10 wt%의 PVA수용액 100 g에 5 wt% HCl 6.5 g을 첨가한 후 30 ℃를 유지하였다. PVA수용액을 기계적으로 교반시키면서 1.5 g의 부틸 알데히드를 첨가하였으며, 이 후 혼합물을 15 ℃까지 냉각시킨 후 교반 상태에서 4.0 g의 부틸 알데히드를 다시 넣어 주었다. 이 혼합물을 40 ℃까지 1시간에 15 ℃의 비율로 온도를 높여주었으며, 이 후 40 ℃에서 4시간 동안 반응시킨 후 반응을 종결하였다. 얻어진 반응생성물 중 미 반응물을 제거하기 위하여 증류수를 용매로 사용하여 여과처리한 후 30 ℃의 오븐에서 하루정도 건조시켰다.

화학구조 및 입자구조 분석. 반응생성물과 KBr을 섞어서 박편으로 만든 후에 fourier transfer infrared spectroscopy (FT/IR, Unichem Co., Mattson 1000)을 이용하여 생성물의 작용기를 분석하였다. 또한, 반응생성물을 $CDCl_3$용액에 녹인 후에 fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy (FT/NMR, Varian, Unity Inova 500)를 이용하여 생성물의 화학구조에 있어 수소의 위치 및 수를 tetramethylsilane (TMS)를 기준으로 분석하였다.

입도분석기(Shimadzu Sald - 2001)를 사용하여 제조된 PVB입자의 크기 분포를 측정하였으며, 광학현미경 (삼원과학 CSB - HP3)을 이용하여 그 형태를 관찰하였다.

열적 거동 분석. 반응생성물인 PVB의 유리전이온도(T_g)와 용융온도(T_m)를 알아보기 위하여 differential scanning calorimetry (DSC, Perkin - Elmer, DSC7)를 사용하였다. 이때 승온 속도는 10 ℃/min으로 하였으며 질소분위기 하에서 25 ℃에서 350 ℃까지 측정하였고, 첫 번째 승온 후 급냉 (cooling rate: 200 ℃/min)한 시편을 대상으로 두 번째 승온과정을 관찰하였다.

Thermogravimetric analysis (TGA, Perkin - Elmer, TGA7)을 사용하여 반응생성물인 PVB의 분

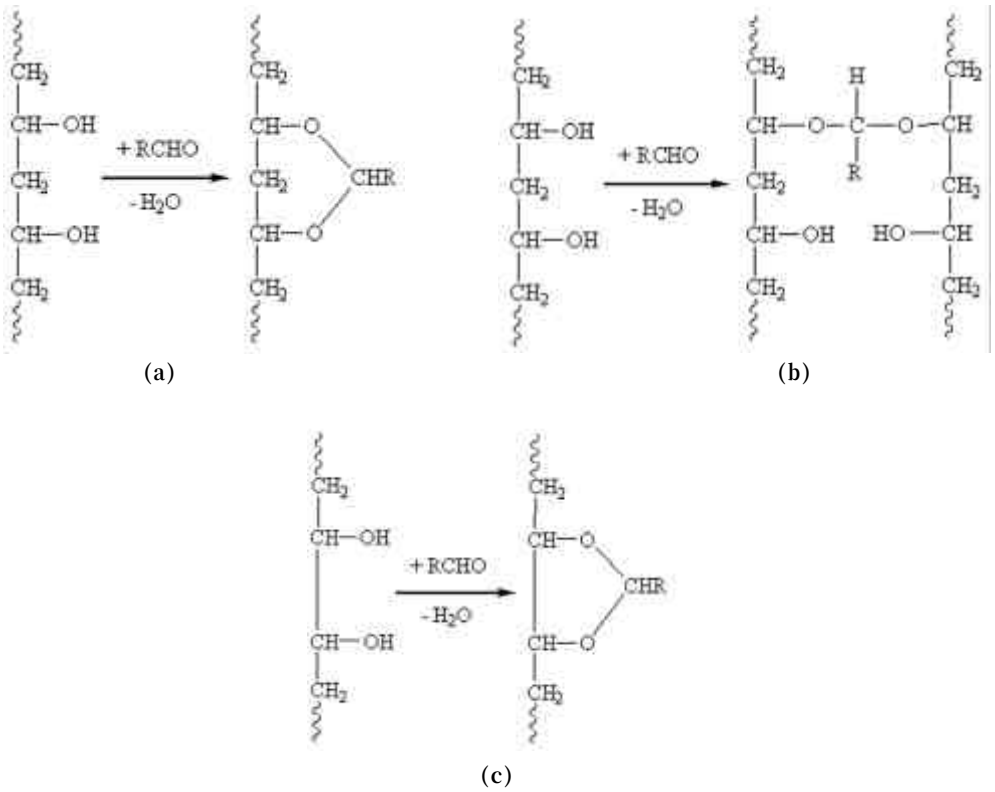


Figure 1. PVB synthetic scheme from PVA. (a) intramolecular acetalization of 1,3 - glycol groups, (b) intermolecular acetalization of 1,3 - glycol groups, and (c) intramolecular acetalization of 1,2 - glycol groups.

해 온도(T_d)를 조사하였다. 이 때 승온 속도는 10 ℃/min으로 하였으며, 질소분위기 하에서 25 ℃에서 650 ℃까지 측정하였다.

점도 측정. 자동 점도측정기(Schott AVS 350)를 사용하여 ISO 3105의 방법을 토대로 제조된 PVB의 점도를 측정하였다. 본 실험에 사용한 Ubbelohde Viscometer (Type - No 526 - 10)의 모세관지름은 0.58 mm이었다. 이때 측정한 모세관 흐름시간 (flow time)은 10번을 측정하여 평균치를 사용하였다. 점도 측정에 사용된 식은 아래와 같으며,

$$M = K(t - y)$$

여기서 K는 점도계 상수(viscometer constant)로서 이 값은 모세관 지름에 따라 결정되나 여기서는 0.01로 사용하였으며, t는 평균 모세관 흐름시간, y는 키네틱 에너지 보정치(kinetic energy correction)로서 모세관흐름시간에 따라 결정되나 여기서는 0.02로 사용하였다, 그리고 M은 동점도(kinetic viscosity)를 나타낸다.

용해도 측정. 몇 가지 용매에 대하여 제조된 PVB의 용해정도를 파악하여 보았다. 실험에 사용된 용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산, 메틸렌 클로라이드, 톨루엔 등 이었으며, 각 용매에 PVB 약간량을 넣어 교반한 후 용해도 정도를 정성적으로 관찰하였다.

아세탈화 정도 측정. ASTM D - 1396의 방법을 이용하여 합성된 PVB의 아세탈화 정도를 측정하였다. 우선 500 mL 플라스크내에 2.2 g의 건조시편과 25.0 mL의 pyridine acetic anhydride 시약을 첨가한 후 시편이 완전히 녹을 때까지 부드럽게 저어주면서 5시간 30분 동안 끓는 점 아래의 온도에서 가열하였다.

가열초기에는 stopper가 튀어나가는 경우가 있으므로 이것을 막기 위해 필요에 따라 공기를 빼 내었다. 가열이 끝나고 25 mL의 ethylene dichloride를 첨가하고 잘 흔들어 준 후 다시 100 mL의 물을 첨가한 후 즉시 강하게 흔들어주었다. 30분 동안 플라스크를 방치한 후 몇 방울의 페놀프탈레인지시약을 떨어뜨리고 시편용액을 0.5 N KOH 용액으로 적정하였다. 중화적정에 사용된 KOH 용액의 양을 구하고 이로부터 아세탈화되지 않은 PVA의 농도를 구하였다.

$$\text{Poly(vinyl alcohol)},\ \% = [(B - V)N \times 4.4]/S$$

여기서 V는 시편의 적정에 사용된 KOH 용액의 양(mL)을, B는 시편이 없을 때의 blank 적정에 사용된 KOH용액의 양(mL)을, 그리고 S는 시편의 양을 나타낸다.

결과 및 고찰

PVB의 합성기구. PVA와 부티랄 알데히드는 강산하에서 축합반응을 일으키게 되며 그 결과 PVB를 얻을 수 있다. PVB의 합성은 Figure 1에서 보이듯이 1,3-글리콜기의 분자내부 아세탈화, 1,3-글리콜기의 분자간 아세탈화, 그리고 1,2-글리콜기의 분자내부 아세탈화 등의 세 종류의 축합반응이[8] 진행될 수 있으나, 본 연구에서는 1,3-글리콜기의 분자내부 아세탈화가 많이 진행되도록 반응 조건을 설정하였다. 이 경우 PVB의 아세탈화 반응은 다음과 같은 기구에 의해 진행된다. 알데히드는 산촉매 존재하에서 알코올과 가역적으로 반응하여 아세탈 $R_2C(OR')_2$을 형성하며 이러한 아세탈 형성은 수화반응과 유사하게 진행된다. 물처럼 알코올도 약한 친핵체이어서 중성 조건에서는 느리게 알데히드가 첨가되나 산성 조건에서는 양성자 첨가에 의해 카르보닐기(carbonyl group)의 반응성은 커지고 따라서 알코올의 첨가는 빠르게 일어난다. 카르보닐기에 알코올의 친핵성 첨가는 물의 첨가에 의해 형성되는 같은 자리 디올(diol)의 유사체인 헤미아세탈(hemiacetal)이라 불리우는 히드록시 에테르(hydroxy ether)를 만들게 된다. 헤미아세탈은 가역적으로 형성되며, 일반적으로 평형은 카르보닐화합물이 우세하다. 그러나 산 존재하에서는 반응이 더 격렬하게 일어날 수 있다. 히드록시기의 양성자 첨가에 이어서 물을 잃으면 옥소늄 이온($R_2C{=}OR^+$)이 형성되며 이 옥소늄 이온은 두 번째 알코올의 1 당량이 첨가되어 아세탈을 만들게 된다.[9]

30 ℃의 PVA수용액에 부틸 알데히드를 첨가한 초기 단계에서는 어떠한 입자의 침전도 생기지 않았으나 혼합물을 15 ℃까지 냉각시킨 후 부틸 알데히드를 재 첨가하게 되면 흰색의 작은 입자가 생성되기 시작하였다. 이 후 40 ℃까지의 가열 과정 및 같은 온도에서의 숙성 과정을 거쳐 반응이 종결될 때까지 좀 더 많은 입자가 생성되었으며 입자의 크기도 증가함을 관찰할 수 있었다.

화학구조 및 입자구조. PVB의 합성여부를 확인하기 위하여 FT-IR을 이용하여 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2를 보면 PVA와 비교하여 PVB의 경우 파동수 3600 cm^{-1}에서 형성되는 수산기(OH)의 특정 피크의 강도가 반응이 진행된 후 상당히 줄어들었음을 알 수 있다. 이로부터 반응물인 PVA에 존재하는 OH기가 반응 후 다른 기(여기서는 부틸 아세탈기)로 상당히 전환되었음을 유추할 수 있다.[10-12]

합성된 PVB의 구조를 확인하기 위하여 측정한 ^1H-NMR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. PVB 주 사슬에 존재하는 methin proton(CH)과 methylene proton(CH_2)에 대한 특정 피크는 각각 3.78, 4.12 ppm과 1.33, 1.40, 1.62 ppm에서 나타났으며, PVB의 buthyl 기내에 존재하는 methyl proton (CH_3), methylene proton(CH_2), 그리고 methin proton(CH)에 대한 특정 피크는 0.91, 1.59 ppm, 그리고 4.53,

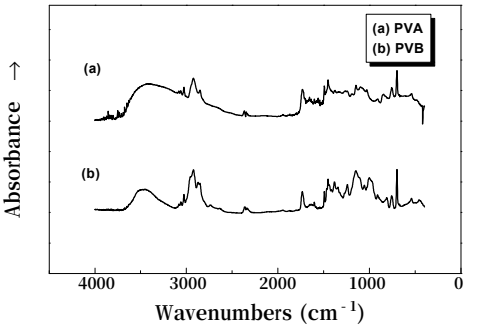


Figure 2. FT-IR spectra of (a) PVA and (b) PVB.

4.77 ppm에서 각각 나타났다.

제조된 PVB입자의 입도분포를 Figure 4(a)에 나타내었다. PVB입자는 100 700 μm의 분포내에서 380 μm의 평균지름을 가졌으며 이를 중심으로 전반적으로 오른쪽 (500 μm 부근)에 많이 분포되었다.

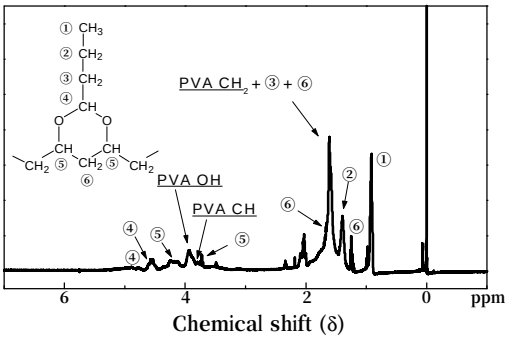
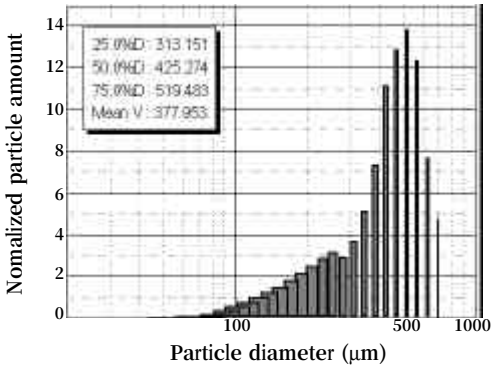
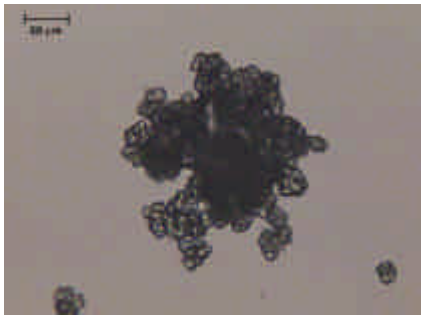


Figure 3. ^{1}H - NMR spectra of PVB.



(a)



(b)

Figure 4. (a) Size distribution and (b) optical structure of PVB particles prepared.

한편 제조된 PVB의 입자형태는 Figure 4(b)에 나타내었다.

열적 거동. 반응물인 PVA와 반응생성물인 PVB의 열적 거동을 DSC와 TGA를 사용하여 살펴보았다. DSC의 측정결과, Figure 5에서 보듯이 PVA의 융점 (T_m)이 220 ℃ 부근에서 나타남을 알 수 있었으며, PVB의 경우 수산기의 상당부분이 아세탈화됨에 따라 결정구조가 사라졌으며 이에 따라 융점이 나타나지 않았다. 한편 결정구조가 사라짐에 따라 70 ℃ 부근에서 나타나는 유리전이온도(T_g)는 PVA와 비교하여 더욱 확연히 구분됨을 알 수 있었다.

TGA 측정결과 반응에 사용된 PVA는 270 ℃ 정도의 온도에서 분해가 일어났으나, 반응 후 제조된 PVB는 350 ℃ 정도의 높은 온도에서 분해가 일어나 수산기의 아세탈 기로의 치환이 생성된 고분자의 열적 안정성에 크게 기여함을 알 수 있었다(Figure 6).

점 도. PVB의 분자량은 반응에 사용된 PVA의 분자량에 의해 결정된다. PVB는 일반적으로 분자량이

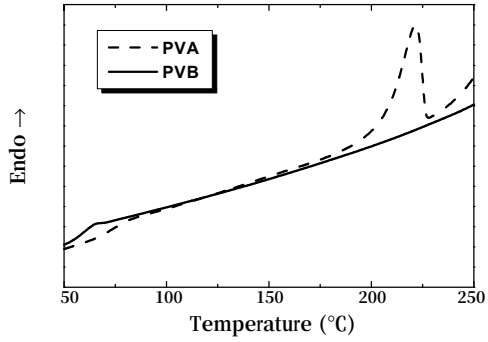


Figure 5. DSC thermograms of PVA and PVB.

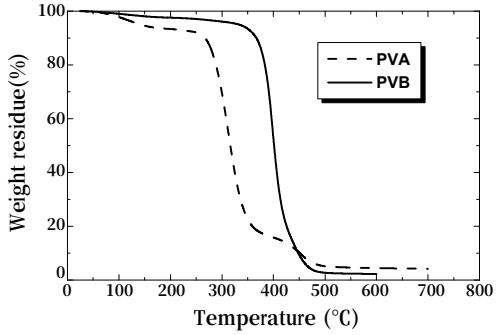


Figure 6. TGA thermograms of PVA and PVB.

Table 1. Solubility of PVB in Some Solvents

solvent	solubility
acetone	-
butanol	+
ethanol	+
hexane	-
methanol	+
methylene chloride	(+)
pyridine	+
toluene	+

+ : Soluble. - : Not soluble. (+) : Partially soluble.

90000 120000 g/mol 정도가 상업적으로 많은 응용성을 가지고 있다고 알려져 있으며 이 경우 상응하는 점도는 200 450 cps 정도이다. 본 실험에서 측정된 상온 점도는 230 cps 정도로 나타나 상업적 응용성이 있는 것으로 나타났다.

용해도. Table 1에 사용빈도가 큰 몇 가지 용매에[13] 대한 PVB의 용해도 시험 결과를 나타내었다. 수산기가 아세탈화됨에 따라 PVB는 PVA와 비교하여 용해도에 상당한 변화를 나타내었다. PVA와 비교하여 합성된 PVB는 알콜류에는 잘 용해되었으나 물에는 잘 용해되지 않았다.

아세탈화 정도. 세번 실험 후 평균을 취해 합성된 PVB의 아세탈화 정도를 결정하였다. 그 결과 반응물인 PVA의 수산기 중 약 77% 가 아세탈화 되었음을 알 수 있었으며 일반적으로 70% 이상의 아세탈화를 지닌 PVB가 상업적 응용성이 가지고 있다고 알려진 만큼 본 연구에서 제조된 PVB도 그 제조 방법 및 응용성에 있어 큰 문제가 없음을 알 수 있다.

결 론

화학구조 및 물성 분석결과 합성된 PVB는 반응물인 PVA와는 상당히 많은 차이를 나타내었다. FT/IR 스펙트럼을 이용한 기능기 분석결과 반응이 진행됨에 따라 PVA에 존재하는 수산기(OH) 피크가 상당히 줄어들었음을 알 수 있었다. 또한 ^{1}H - NMR을 이용한 생성물의 프로톤 위치 및 강도분석 결과 PVB의 합성여부를 확인할 수 있었다. 합성된 PVB의 DSC 분석결과 반응물인 PVA의 결정성이 사라졌으며 새로운 유리전이온도가 나타났으며, TGA 분석결과 합성된 PVB는 300 ℃까지 열적 안정성이 있음을 알 수 있었다. 합성된 PVB는 PVA와는 달리 알코올에는 잘 용해되었으나 물에는 용해되지 않는 용해 특성을 보였다. 본 실험에서 침전법에 의하여 합성된 PVB는 아세탈화가 약 77%이었으며 점도는 약 230 cps의 값을 나타내어 바인더로서의 상업적 응용성이 있음을 알 수 있었다. 결국 본 연구에서 고찰한 PVB의 합성 방법 및 조건, 특성 분석 방법 및 결과는 PVB의 상업적 제조와 관련된 테크니컬 데이터로서 중요하게 사용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. G. Odian, “Principle of Polymerization”, 3rd ed., p. 711, John Wiley & Sons, Canada, 1991.
2. M. P. Stevens, “Polymer Chemistry”, p. 264, Oxford University Press, 1999.
3. H. F. Mark, “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2nd ed., vol. 17, p. 137, Wiley - Interscience, 1989.
4. L. L. Leach, U. S. Patent 2,430,065 (1947).
5. J. Bisch, U. S. Patent 2,561,458 (1951).
6. W. Gruber, J. Heckmaier, and H. Zoebelein, U. S. Patent 2,652,387 (1953).
7. Y. Shibata, Y. Kodera, M. Tanaka, F. K. Ohyamazaki, and N. Ohtsu, U. S. Patent 3,926,918 (1975).
8. H. R. Kricheldorf, “Handbook of Polymer Synthesis”, part B, p. 1506, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
9. J. McMurry, “Organic Chemistry”, 4th ed., ch. 19, Brooks/Cole Publishing Co., California, 1995.
10. M. E. Nicho and H. Hu, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 63, 423 (2000).
11. L. A. Salam, R. D. Matthews, and H. Robertson, *J. Eu. Ceramic Soc*., 20, 1375 (2000).
12. N. M. S. El - Din and M. W. Sabaa, *Polym. Degrad. Stabil*., 47, 283 (1995).
13. J. E. Mark, “Polymer Data Handbook”, p. 915, Oxford University Press, New York, 1999.