

## 아세트산비닐의 저온용액중합에 의한 고분자량 폴리비닐알코올의 제조

류원석, 한성수\*, 유상우\*\*, 최진현\*\*, 하완식\*\*

한국과학기술연구원 고분자연구부, \*영남대학교 섬유공학과,

\*\*서울대학교 섬유고분자공학과

### 1. 서론

폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol)(PVA))은 폴리아세트산비닐(poly(vinyl acetate))과 같은 비닐에스테르계열 고분자를 비누화시켜 제조되는 히드록시기 함유 선형결정성 고분자이다. 우수한 내용제성과 내유성을 가지며, 특히 PVA 섬유와 막은 높은 인장강도, 인장탄성률 및 내마모성을 가질 뿐 아니라, 다른 고분자들보다 매우 우수한 내알칼리성과 산소차단성을 보인다<sup>1-3</sup>. 제조된 PVA 섬유나 막의 이러한 성질들이 극대화되기 위해서는 합성된 PVA의 분자량과 구조규칙성이 커야한다. 그러므로 빈번한 연쇄이동반응을 수반하는 아세트산비닐(vinyl acetate (VAc))의 일반적인 중합법에 의해서는 얻어내기 어려운 혼성배열(atactic) 고분자량의 PVA를 제조하기 위한 여러 연구가 시도되고 있는데 연구의 방향은 크게 벌크중합, 용액중합, 에멀전중합 및 현탁중합의 네가지로 나뉜다.

벌크중합은 연쇄이동의 확률이 다른 중합법에 비해 낮으므로 상대적으로 고분자량의 PVA를 얻어낼 수 있다는 장점을 가지고 있지만, VAc의 중합열이 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 매우 높고<sup>4</sup> 이로 인한 반응속도 상승이 일어나기 때문에 고분자량의 PVA를 얻어낼 수 없고 점성도 조절이 용이하지 않아 높은 수준의 전환율을 얻기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 류<sup>5</sup>는 이러한 단점을 극복하고자 저온에서 VAc를 벌크중합하여 수평균중합도 6,000이상의 고분자량 PVA를 제조하였으나 상기 언급한 벌크중합계의 단점으로 인하여 약 30% 이상의 전환율은 얻지 못하였다.

VAc의 용액중합은 용매로의 빈번한 연쇄이동반응 때문으로 가지생성과 종결반응이 자주 일어나기 때문에 고분자량의 PVA를 제조하는데 불리하다. 또한 에멀전중합은 중합도와 중합속도를 동시에 상승시켜줄 수 있는 중합반응계이지만, 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 VAc의 성장반응속도와 이 중합계에서의 높은 중합반응속도에 기인한 가지생성반응 때문에 전환율은 높일 수 있지만 분자량은 높일 수 없다는 단점을 가지고 있다. 류와 하<sup>6</sup>는 VAc를 에멀전중합하여 전환율 80%이상의 PVAc를 얻어내었으나 그로부터 제조된 PVA의 분자량이 극대화되기 어려운 사실을 보고하였다.

이 연구에서는 저온에서의 자외선 및 감마선 조사중합이나 고온에서의 벌크중합에서 발생하는 문제점을 해소하고 높은 수준의 전환율을 가지는 고분자량의 PVA를 합성하기 위하여 낮은 온도에서 자외선 조사 없이 화학 개시제만을 사용하여 연쇄이동상수값이 낮은 디메틸설폭시드(DMSO) 및 삼차부틸알코올(TBA)을 각각 용매로 VAc를 용액중합하였고 중합온도 및 중합시 투입된 개시제의

합량이 PVA의 분자량에 미치는 영향을 고찰하였다. 개시제로는 VAc를 50℃ 이하에서도 개시시킬 수 있는 아조비스디메틸발레로니트릴(ADMVN)을 사용하였으며 중합온도는 각각 30, 40 및 50℃로 하였다.

## 2. 실험

온도계, 질소 유입구, 냉각탑 및 앵커형 교반기가 부착된 4구 플라스크에 VAc와 DMSO 또는 TBA를 9:1의 몰비로 넣고 교반하면서 피로갈롤-알칼리 수용액 트랩 및 드라이어라이트 트랩을 통과시켜 산소와 수분을 충분히 제거하고 중합온도를 맞춘 다음 ADMVN을 넣고 질소 기류하에서 중합한 뒤 중합액을 메탄올에 침전시킨 후 벤젠과 메탄올에 수 차례 용해와 침전을 반복하여 백색 수지상의 PVAc를 얻었다. 이 PVAc를 메탄올에 완전히 녹인 용액에 40% 수산화나트륨 수용액을 서서히 떨어뜨린 다음 상온에서 5시간 교반하고 생성물을 여과한 뒤 40℃에서 진공건조하여 PVA를 얻었다<sup>7</sup>. 중합된 PVAc 및 PVA의 수평균 중합도는 벤젠에 녹인 용액의 고유점성도를 측정하여 구하였고<sup>8</sup> 아세틸기에 대한 가지화도((degree of branching)(D.B.))는 다음 식으로부터 산출하였다.

$$D.B = (DP_1/DP_2)-1$$

단,  $DP_1$  : 중합된 PVAc의 수평균 중합도

$DP_2$  : 중합된 PVA의 수평균 중합도

## 3. 결과 및 고찰

VAc의 자외선조사 저온 벌크중합에 의해서 고분자량(수평균 중합도 7,500이상)의 PVA를 제조한 Lyoo와 Ha<sup>6,9</sup>의 결과가 알려져 있으나 자외선조사라는 공정상의 난점과 고분자량 중합체를 얻어낼 때 벌크중합계의 단점인 점성도 조절 등의 문제점을 해소하고자 이 연구에서는 자외선을 조사하지 않고 비교적 낮은 온도인 30-50℃에서 화학개시제인 ADMVN을 사용하여 VAc를 용액중합하였다. 중합용매로는 연쇄이동상수가 매우 낮은 TBA(0.5-1.3 at 60℃)와 DMSO(2.0 at 60℃)를 이용하였다.

Figure 1은 각각 TBA 및 DMSO를 용매로하여 ADMVN 농도를  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub>로 VAc를 용액중합할 때 중합온도에 대한 PVA의 수평균 중합도를 플롯한 것으로서, 두 용매에 공히 중합온도가 낮아질수록 PVA의 수평균 중합도는 증가됨을 보이고 있다. 또한, TBA를 용매로하여 중합한 것이 모든 중합온도에서 벌크 및 DMSO의 경우보다 상대적으로 큰 수평균 중합도가 얻어지고 있는데 이는 TBA의 연쇄이동상수가 DMSO보다 작기 때문인 것으로 예측된다. 이 연구에서는 ADMVN농도  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VAc</sub>로 VAc를 용액중합하여 얻어낸 PVAc들의 아세틸기에 대한 가지화도를 수평균 중합도에 따라 구하여 보았는데 중합온도가 높아질수록 아세틸기에 대한 가지화도는 증가됨을 알 수 있고 TBA의 경우가 DMSO의 경우보다 낮은 값을 나타냄으로써 상대적으로 가지를 덜 생성시키는 사실이 확인되었다.

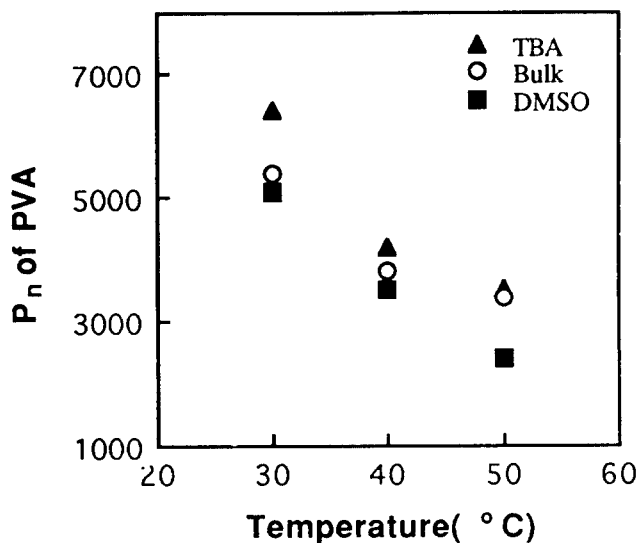


Figure 1. Effect of polymerization temperature and solvent on the number-average degree of polymerization ( $P_n$ ) of PVA.

#### 4. 결론

VAc를 TBA 및 DMSO를 용매로 하여 ADMVN으로 개시시켜 30, 40 및 50°C에서 용액중합하여 수평균 중합도 4,000-9,800의 고분자량 PVAc를 합성하고 이를 비누화하여 수평균 중합도 2,000-6,400 및 교대배열 다이애드기 함량 49-53%인 혼성배열 고분자량의 PVA를 제조하였다.

#### 5. 참고문헌

1. I. Sakurada, in *Polyvinyl Alcohol Fibers*, M. Lewin(ed.), pp. 3-9 and pp. 361-386, Marcel Dekker, New York(1985).
2. F. L. Marten, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz(ed.), vol. 17, pp. 167-180 and p. 188, John Wiley and Sons, New York(1985).
3. M. Masuda, in *Polyvinyl Alcohol-Developments*, C. A. Finch(ed.), pp. 403-422 and p. 711, John

- Wiley and Sons, New York(1991).
4. S. R. Sandler and W. Karo, in *Polymer Synthesis*, vol. 3, pp. 197-199, Academic Press, New York(1980).
  5. 류원석, *박사학위논문*, 서울대학교(1994).
  6. 류원석, 하완식, *한국섬유공학회지*, 출판중(1996).
  7. I. Sakurada and N. Fujiwara, *Kobunshi Kagaku*, 2, 143(1945).
  8. A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, 11, 142(1954).
  9. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polym. Inter.*, submitted(1996).