

아세트산비닐의 중합조건이 혼성배열 고분자량 폴리비닐알코올의 입체규칙성에 미치는 영향

류원석, 민범찬*, 류주환**

한국과학기술연구원 고분자연구부, *삼양사 중앙연구소, **충남대학교 고분자공학과

1. 서론

폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)의 입체규칙성에 대한 연구는 전구체인 폴리아세트산비닐(poly(vinyl acetate), PVAc)을 비누화시켜 얻어지는 혼성배열(atactic) PVA의 경우에 수소핵자기공명 분광분석법($^1\text{H-NMR}$ 법)¹⁻⁵ 및 탄소핵자기공명 분광분석법($^{13}\text{C-NMR}$ 법)⁶⁻²⁰을 이용하여 과거로부터 활발히 진행되어 오고 있다.

그러나 최근까지 수행되어온 대부분의 NMR법에 의한 혼성배열 PVA의 입체규칙성의 해석에 관한 연구들은 PVAc의 중합조건(개시제의 종류 및 양, 중합온도, 중합방법 및 단량체의 고분자로의 전환율)과의 상관관계를 직접적으로 연관시킨 것은 아니었다고 볼 수 있다.

이 연구에서는 여러 가지 중합조건으로 합성한 PVAc들을 완전히 비누화시켜 제조한 고분자량 혼성배열 PVA들의 입체규칙성에 미치는 중합조건의 영향을 $^1\text{H-NMR}$ 법 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 법으로 고찰하였다.

2. 실험

아세트산비닐(VAc)을 25-50°C 사이에서 개시될 수 있는 아조비스디메틸발레로니트릴(ADMVN)을 개시제로 40°C에서 벌크중합하여 다양한 전환율에서 고분자량 PVA들을 얻어냈고 이를 알칼리메탄올수용액으로 완전히 비누화하여 혼성배열 고분자량 PVA들(수평균 중합도 3,500-4,800 및 syndiotactic diad기 함량 52-53%)을 제조하였다^{21,22}. 상기에 언급한 벌크중합보다 더욱 낮은 온도에서 중합을 시도하여 중합온도의 차이에 의한 입체규칙성의 차이를 규명하기 위하여 VAc를 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 ADMVN을 광개시제로 사용하여 500W 고압수은등을 이용하여 자외선을 조사시켜 0-15°C에서 저온 벌크중합하였다. 중합된 PVAc들을 벌크중합의 경우와 동일한 방법으로 비누화하여 수평균 중합도가 4,500-7,800이고 syndiotactic diad기의 함량이 53-54%인 혼성배열 고분자량 PVA들을 얻어내었다²¹⁻²³. 중합방법의 차이를 검토하기 위하여 VAc를 10°C에서 FeSO_4 /potassium peroxy disulfate(KPS) 레독스 개시제를 이용하여 저온 레독스에밀전중합하여 얻어낸 PVA들을 상기의 방법들과 같은 방법으로 비누화하여 수평균 중합도 3,900 및 syndiotactic diad기 함량 53.8%인 고분자량 혼성배열 PVA를 제조하였다^{21,24}. 합성된 PVA들의 중합조건 및 분자변수를 Table 1에 나타내었다.

모든 NMR 스펙트럼은 300.13 MHz의 ^1H 진동수 및 75.48 MHz의 ^{13}C 진동수에서 운용되는 Bruker/DRX 300 기기에서 측정되었다. 용매로는 dimethyl sulfoxide- d_6 (DMSO- d_6)가 사용되었다. ^1H NMR 스펙트럼은 펄스 간격을 2초로하고 반복 측정횟수는 64번으로하여 얻어졌고, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 broad-band decoupling을 사용하고, 펄스간격은 10초, 반복 측정횟수는 20,000-30,000번으로하여 얻어졌다.

Table 1. PVA samples used in this study

Sample No.	Polymerization Conditions				CV (%) ^a	P _n ^a	S-diad (%) ^a	D.S. (%) ^a
	Method	Temperature (°C)	Initiator Type	Initiator Concentration				
PVA 1	bulk	40	ADMVN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	19.5	3,800	52.1	99.9
PVA 2	bulk	40	ADMVN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	52.1	3,700	52.1	99.9
PVA 3	bulk	40	ADMVN	3x10 ⁻⁵ mol/molVAc	9.7	4,600	52.5	99.9
PVA 4	photo-bulk	15	AIBN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	23.2	4,900	53.1	99.9
PVA 5	photo-bulk	15	ADMVN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	22.1	5,100	53.4	99.9
PVA 6	photo-bulk	10	AIBN	3x10 ⁻⁴ mol/molVAc	28.4	4,200	53.4	99.9
PVA 7	photo-bulk	10	AIBN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	19.3	5,300	53.5	99.9
PVA 8	photo-bulk	10	ADMVN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	18.9	5,400	53.6	99.9
PVA 9	photo-bulk	0	AIBN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	15.1	7,400	54.1	99.9
PVA10	photo-bulk	0	ADMVN	1x10 ⁻⁴ mol/molVAc	14.4	7,800	54.3	99.9
PVA11	emulsion	10	FeSO ₄ /KPS	redox	29.1	3,900	53.8	99.9

^a CV, P_n, S-diad, and D.S. are, respectively, conversion of VAc into PVAc and number-average degree of polymerization, syndiotactic diad content, and degree of saponification of PVA.

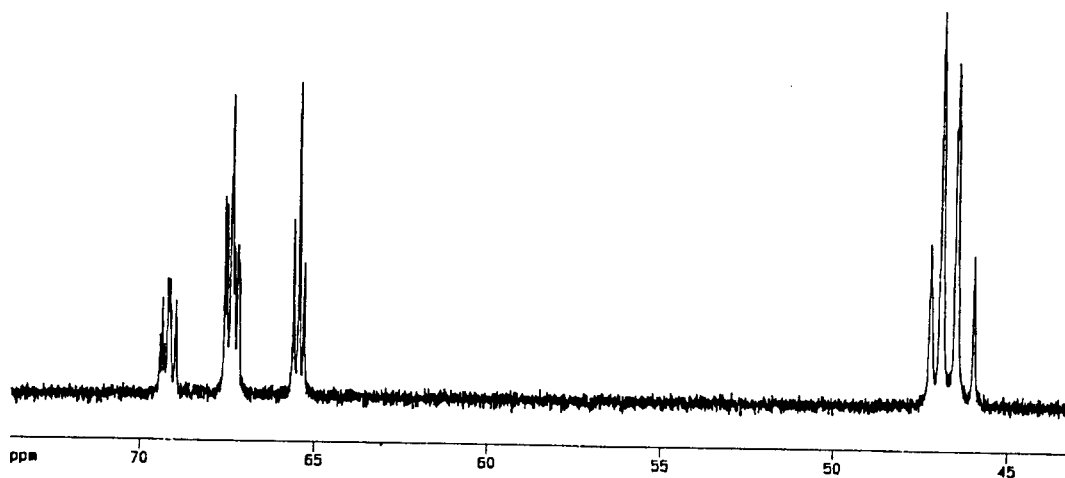


Figure 1. ¹³C-NMR spectrum of PVA 7 in DMSO-*d*₆

3. 결과 및 고찰

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 통하여 redox중합의 경우의 미량의 head-to-head 구조 이외에는 본 실험조건 하에서는 head-to-head가 나타나지 않음을 알 수 있었고 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 methylene 영역 및 OH 영역은 미세구조의 종류에 따른 피크 splitting을 보이는데, 이들은 HH-COSY 및 CH-COSY를 포함한 2D 기법으로 규명될 수 있다.

$^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 ^1H 보다 구조에 민감하여, heptad 수준까지 정보를 얻을 수 있음이 스펙트럼으로 확인되었다(Figure 1). PVA 7의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼으로부터 curve fitting을 통해 얻은 정량 data를 Table 2 및 Table 3에 보였다. 이들 데이터의 통계적 처리를 통해 중합방법의 차이에 기인한 미세구조의 변화를 추적해 보았다.

Bernoulli 통계를 가정하고 연쇄구조분포를 계산한 결과가 Table에 각각 나타나있다. 대체적으로 Bernoulli 통계에 따르는 것으로 보이며 이로부터 자외선조사 벌크중합에 의해서 생성되는 연쇄의 성장구조는 Bernoulli 통계를 따른다고 예측할 수 있었다.

Table 2. ^{13}C chemical shifts of methine carbon atom features of PVA 7 in $\text{DMSO-}d_6$

Sequence	Chemical shift ^a	Obsd ^b	Calcd ^c
rrmmrr	69.45	0.017	0.01749
rrmmrm	69.38	0.032	0.031
mrmmrm	69.31	0.015	0.01364
mmmr	69.22	0.034	0.109
	69.19	0.032	
	69.16	0.029	
	60.13	0.018	
rrmmmr	69.02	0.013	0.01364
rrmmmm	68.98	0.031	0.024
mmmmmm	68.96	0.007	0.01064
mr	67.60	0.075	0.498
	67.54	0.062	(sum)
	67.44	0.068	
	67.39	0.130	
	67.32	0.055	
	67.23	0.064	
	67.19	0.048	
rrrr	65.62	0.076	0.07950
mrrr	65.46	0.139	0.140
mrrm	65.32	0.055	0.06202

^a Chemical shifts were measured in ppm with respect to $\text{DMSO-}d_6$.

^b Obsd designates the observed relative methine carbon peak intensities.

^c Calcd were calculated using the Bernoullian parameter, $P_m=0.469$.

Table 3. ^{13}C chemical shifts of methylene carbon atom features of PVA 7 in $\text{DMSO}-d_6$

Sequence	Chemical shift ^a	Obsd ^b	Calcd ^c
mrrrm	47.28	0.042	0.033
mrrrr	47.24	0.037	0.075
rrrrr	47.20	0.060	0.042
rmr	46.95	0.110	0.137
mrr	46.91	0.292	0.264
mrmm	46.54	0.114	0.117
mmr	46.48	0.239	0.234
mmm	46.99	0.106	0.103

^a Chemical shifts were measured in ppm with respect to $\text{DMSO}-d_6$

^b Obsd intensity designates the observed relative methylene carbon peak intensities.

^c Calcd were calculated using the Bernoullian parameter, $P_m=0.469$.

5. 참고문헌

1. S. Amiya and M. Uetsuki, *Macromolecules*, 15, 166(1982).
2. G. Velden, *Macromolecules*, 16, 1336(1983).
3. M. D. Bruth and J. K. Bonesteel, *Macromolecules*, 19, 1622(1986).
4. K. Hikichi and M. Yasuda, *Polym. J.*, 19, 1003(1987).
5. X. Zhang, K. Takigoshi, and K. Hikichi, *Polym. J.*, 23, 79(1991).
6. T. K. Wu and M. L. Sheer, *Macromolecules*, 10, 529(1977).
7. T. Moritani and H. Iwasaki, *Macromolecules*, 11, 1251(1978).
8. T. Terao, S. Maeda, and A. Saika, *Macromolecules*, 16, 1535(1983).
9. S. Toppet, P. J. Lemstra, and G. V. Velden, *Polymer*, 24, 507(1983).
10. D. W. Ovenall, *Macromolecules*, 17, 1458(1984).
11. D. C. Bugada and A. Rudin, *Polymer*, 25, 1759(1984).
12. A. E. Tonelli, *Macromolecules*, 18, 1086(1985).
13. K. Kamide, K. Kowsaka, and K. Okajima, *Polym. J.*, 17, 707(1985).
14. F. F. Vercauteren and W. A. B. Donners, *Polymer*, 27, 993(1986).
15. M. S. Chaves, F. Arranz, and M. Mantes, *Polymer*, 22, 2244(1988).
16. T. L. Bowcher and J. G. Dawber, *Polym. Commun.*, 30, 215(1989).
17. H. Ketels, J. Haan, A. Aerdts, and G. Velden, *Polymer*, 31, 1419(1990).
18. X. Zhang, K. Takegoshi, and K. Hikichi, *Polym. J.*, 23, 87(1991).
19. F. Horii, S. Hu, T. Ito, H. Odani, R. Kitamaru, S. Matsuzawa, and K. Yamaura, *Polymer*, 33, 2299(1972).
20. F. Imashiro and S. Obara, *Macromolecules*, 28, 2840(1995).
21. 류원석, 공학박사학위논문, 서울대학교(1994).
22. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Federation Asian Pro. Tex. Association*, 2, 18(1995).
23. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polym. Inter.*, submitted(1996).
24. 류원석, 광영제, 하완식, *한국섬유공학회지*, 출판중(1996).