피발산 비닐의 텔로머화반응을 이용한 폴리(피발산 비닐) 텔로머 합성

김도균 · 조창기†
기능성고분자 신소재연구센터, 한양대학교 섬유고분자공학과
(2002년 8월 31일 접수, 2002년 12월 4일 채택)

Synthesis of Poly(vinyl pivalate) Telomer Through Telomerization of Vinyl Pivalate

Do Kyun Kim and Chang Gi Cho †
Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Fiber & Polymer Science, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
†e-mail:cgcho@hanyang.ac.kr
(Received August 31, 2002;accepted December 4, 2002)

초록 : 피발산 비닐의 라디칼 텔로머화반응을 통하여 양 말단에 관능기를 포함한 폴리(피발산 비닐) 텔로머를 합성하였다. 합성된 텔로머의 수평균분자량 ($\overline{M}_n$)은 GPC, ^{1}H-NMR, 점도법 세가지로 각각 고찰하였고, 그 값은 2400~13000 g/mol 이었다. 또한, 텔로머의 분자량을 정밀제어하기 위하여 VPi에 대한 텔로겐 (CCl_4)의 연쇄이동상수값 (C_s)을 Mayo식 및 시뮬레이션에 의해 결정하였는데, C_s은 40, 50, 60 ℃에서 각각 1.15, 1.16, 1.18 이었다. 합성된 텔로머는 전환율 18~72%에서 $\overline{M}_n$은 5100~5400 g/mol 사이의 값을 보였고, 이는 시뮬레이션 결과와 일치하였다.

ABSTRACT : Poly(vinyl pivalate)(PVPi) telomer containing bifunctional end groups was synthesized through radical telomerization of vinyl pivalate. The number-average molecular weight ($\overline{M}_n$) of the synthesized telomers was investigated by GPC, ^{1}H-NMR, and viscometric methods. PVPi telomers having a number-average molecular weight ($\overline{M}_n$) of 2400~1300 g/mol were obtained. In order to control the molecular weight of telomers, chain transfer constants (C_s) of telogen (CCl_4) were determined by using the Mayo equation and simulation, which were 1.15, 1.16, and 1.18 at 40, 50, and 60 ℃, respectively. $\overline{M}_n$ of the synthesized telomers at 60 ℃ were between 5100 and 5400 g/mol at conversion of increasing from 18 to 72%. Those are corresponding to simulation results.

Keywords : *poly(vinyl alcohol), poly(vinyl pivalate), telomerization, chai n transfer constant, simulation.*

1. 서론

폴리(비닐 알콜) [Poly(vinyl alcohol), (PVA)]은 넓은 온도 범위에서 물에 쉽게 용해될 수 있는 친수성 고분자로 우수한 생체적합성을 가진 합성고분자 중의 하나이다.[1] 최근 생체적합성을 가진 합성고분자에 대한 관심이 부각되면서 PVA에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 이는 PVA가 다른 합성고분자에 비하여 비교적 구조가 간단하고 측쇄에 존재하는 수산기에 의하여 다양한 물성을 보이기 때문이다. 이러한 PVA의 물성은 측쇄에 있는 수산기의 입체규칙성, 분자량, 비누화 정도에 따라 크게 의존하는데,[2,3] 특히 수산기의 신디오탁틱도 (syndiotacticity) 비율이 높은 초 고분자량의 PVA의 경우 섬유소재로써 내마모성과 인장강도, 탄성율, 열 저항성이 매우 우수한 특성을 보이고, 필름소재로 사용 시 산소 차단성이 우수하여 음식물과 약물 등의 포장재료로써 유용하게 사용될 수 있다.[4-7] 또한 PVA는 상온에서도 쉽게 수화 겔을 형성할 수 있는데, 이는 냉각매체, 콘택트렌즈, 약물전달시스템 등 다양한 생체재료에 응용될 수 있다.[8-10] PVA의 수화 겔 형성능력은 측쇄에 존재하는 수산기의 영향에 기인한 것으로, 특히 수산기의 교대배열 함량이 높은 PVA는 인접한 사슬들과의 강한 수소결합으로 인하여 물리적인 가교결합을 형성함으로써 끓는 물에도 용해되지 않는 특성을 보이며, 화학적

가교제나 다른 보강제 없이도 낮은 온도에서도 물 함량이 높고 치수 안정성이 우수한 수화 겔을 형성할 수 있다.[11-14] 이러한 PVA는 비닐 알콜의 토오토머화(tautomerization)로 인하여 대부분 알데하이드 형태로 존재하기 때문에 비닐에스테르 계열의 단량체를 중합하고 이를 비누화시켜 제조하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 있는데, 특히 고 교대배열 함량이 높은 PVA는 피발산비닐(vinyl pivalate (VPi))과 같은 큰 측쇄를 가진 비닐에스테르 계열의 단량체를 중합하여 비누화 과정을 통하여 얻어질 수 있다.[15-18] 비닐에스테르 계열의 단량체는 라디칼중합에 의하여 PVA의 전구체를 형성하는데, 이러한 전구체의 분자량과 측쇄의 입체규칙성은 궁극적으로 PVA의 물성을 좌우하는 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 본 연구에서는 상온에서 안정한 수화 겔을 형성할 수 있는 고 교대배열 PVA의 저 분자량에서의 온도에 따른 졸-겔 변화현상을 알아보기 위하여 1차적으로 다양한 분자량을 갖는 올리고머 폴리(피발산 비닐) [poly (vinyl pivalate)(PVPi)]을 합성하고자 하였다. 저분자량의 올리고머 PVPi를 합성하기 위하여 라디칼 텔로머화 (telomerization)반응을 이용하였고, 분자량 조절제로서 CCl_4를 텔로겐(telogen)으로 사용하였다. 텔로머의 분자량을 정밀제어하기 위하여 지금까지 보고되어있지 않은 VPi에 대한 CCl_4의 연쇄이동상수(chain transfer constant (C_s)) 값을 결정하였는데, 텔로머화반응에서 텔로겐의 C_s 값은 저분자량 올리고머의 분자량을 정밀제어하기 위한 매우 유용한 정보를 제공한다. 만약 단량체에 대한 텔로겐의 C_s 값을 알고 있다면 단량체와 텔로겐의 농도 비를 조절하여 Mayo 식에 적용함으로써 생성되는 텔로머의 분자량을 정밀제어할 수 있으므로 다양한 분자량을 가진 PVA 올리고머를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

2. 이론적 배경

텔로머화반응은 C_s 값이 큰 연쇄이동제에 의하여 연쇄이동반응이 일어나 수평균중합도 ($\overline{X}_n$) 100 이하의 올리고머가 생성되는 반응으로, 생성되는 올리고머를 텔로머 (telomer)라고 하고, 텔로머화를 일으킨 연쇄이동제를 텔로겐 (telogen)이라 한다.[19,20] 이러한 텔로머화반응을 Scheme 1에 나타내었다.

텔로머화반응에서 초기에는 (2)와 (3)의 두 가지 형태의 개시반응이 경쟁적으로 일어나는데, 텔로겐은 C_s 값이 큰 화합물이기 때문에 개시반응은 대부분 (3)의 형태로 일어나며 개시된 라디칼은 (4)의 형태로 사슬이 성장한다. 성장하는 사슬은 (5)와 (6) 또는 (7)과 (8)의 형태로 성장반응과 연쇄이동반응이 경쟁적으로 일어나고 연쇄이동반응 후 새롭게 생성된 라디칼 Y · 는 (9)

Initiation

$$I \xrightarrow{k_d} R^{\bullet} \quad \text{Initiator dissociation} \quad (1)$$

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} RM^{\bullet} \quad (2)$$

$$R^{\bullet} + YZ \xrightarrow{k_{tr}} RZ + Y^{\bullet}$$
$$Y^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{re}} YM^{\bullet} \quad (3)$$

Propagatio & Chain transfer

$$RM^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_2^{\bullet}$$
$$YM^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} YM_2^{\bullet} \quad (4)$$

$$RM_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_{n+1}^{\bullet} \quad \text{Propagation} \quad (5)$$
$$RM_n^{\bullet} + YZ \xrightarrow{k_{tr}} R-(M_n)-Z + Y^{\bullet} \quad \text{Chain transfer} \quad (6)$$

$$YM_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} YM_{n+1}^{\bullet} \quad \text{Propagation} \quad (7)$$
$$YM_n^{\bullet} + YZ \xrightarrow{k_{tr}} Y-(M_n)-Z + Y^{\bullet} \quad \text{Chain transfer} \quad (8)$$

Reinitation

$$Y^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{re}} Y-M \quad (9)$$

Scheme 1. Telomeriation process.

와 같이 미반응 단량체와 반응하면서 재 개시된다. 따라서 텔로머화반응은 YZ와 같은 텔로겐의 연쇄이동반응에 의하여 Y-(M_n)-Z, 또는 R-(M_n)-Z의 형태의 말단에 관능기가 도입된 텔로머를 생성하게 된다. 일반적으로 자유라디칼중합에서 연쇄이동반응은 분자량 저하, 중합지연, 텔로머화 등의 다양한 형태로 나타나는데, 이는 각각의 속도상수 (k_{tr}, k_p, k_{re})들의 상대적인 크기에 의존한다. 텔로머화반응을 포함한 모든 연쇄이동반응에서 C_s 값은 연쇄이동속도상수 (k_{tr})와 성장속도상수 (k_p)의 비로써 정의되는데 이를 수식으로 표현하면 다음 식 (10)과 같다.

$$C_s = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (10)$$

만약, $k_{re} \simeq k_p$이고 $C_s \ll 1$인 경우 $\overline{X}_n$ 의 크기는 다소 감소하지만 중합속도에는 영향을 미치지 않기 때문에 분자량조절 효과를 얻을 수 있고, $k_{re} < k_p$이고 $C_s \ll 1$인 경우에는 중합속도 감소와 함께 $\overline{X}_n$ 의 크기도 감소하기 때문에 중합지연효과가 나타난다. 여기서 텔로머화반응은 $k_{re} \simeq k_p$이고 $C_s \geq 1$일 경우 중합속도에는 그다지 큰 영향을 미치지 않지만 chain-breaking 반응이 매우

우세하게 일어나 분자량이 낮은 올리고머를 생성하는데, 이렇게 생성된 올리고머는 연쇄이동반응으로 인하여 사슬말단에 관능기를 가지게 된다. 이와 같이 텔로머화반응으로 생성된 말단에 관능기를 포함한 올리고머를 텔로머라고 하는데, 이러한 텔로머의 분자량을 제어하기 위해서는 단량체에 대한 텔로겐의 C_s 값의 정보가 필수적이다. 만약, C_s 값을 알고 있다면 식 (11)의 Mayo 식으로부터[21] 단량체[M]과 텔로겐 [YZ]의 농도를 조절함으로써 올리고머의 분자량을 제어할 수 있지만, 단량체에 대한 텔로겐의 C_s 값을 모르는 경우, [YZ]/[M]을 변화시키면서 다양한 분자량을 갖는 텔로머를 합성하고 $1/\overline{X}_n$ 을 측정하여 Mayo 식에 적용하면 1차식에 대한 기울기로부터 단량체에 대한 텔로겐의 C_s 값을 구할 수 있다.

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{\overline{X}_{n,0}} + C_s \frac{[YZ]}{[M]} \qquad (11)$$

여기서 $\overline{X}_{n,0}$ 는 연쇄이동제가 없을 때의 수평균중합도를 나타내며, [YZ]과 [M]은 반응전 투입한 텔로겐과 단량체의 농도이다. 따라서 어떠한 단량체에 대하여 연쇄이동제에 대한 C_s 값을 알고 있다면 텔로머화반응을 통하여 저 수율에서 분자량을 제어할 수 있다.

3. 실험

시약. Vinyl pivalate (VPi, Aldrich, 99%)는 25%의 아황산 수소-나트륨 ($NaHSO_3$) 수용액으로 세척하고, 증류수로 3회 세척한 뒤 무수염화칼슘 ($CaCl_2$)으로 처리한 것을 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Wako pure chemical Ind., 98%)은 메탄올에 재결정하여 사용하였으며, 연쇄이동제로 사용된 CCl_4는 증류하여 사용하였다. 그밖에 시약으로는 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

텔로머화 (Telomerization). 텔로머화를 위하여 먼저 단량체 VPi (0.17 mol)와 연쇄이동제인 CCl_4의 농도비를 Table 1과 같이 [CCl_4]/[VPi]비로 투입하였고, 용매인 아세톤을 단량체 VPi에 대해 부피비 1:1(v/v)로 넣었다. 그 후 개시제인 AIBN (0.15 mmol)을 중합용액에 투입하고 10분 정도 교반하여 AIBN을 완전히 녹였다. 준비된 용액은 3개의 30 mL 용량의 중합관에 각각 나누어 넣었고, 진공 하에 고화와 용융을 반복하면서 중합관내의 산소를 완전히 제거한 후 밀봉하였다. 3개의 시료는 각각 40, 50, 60 ℃에서 일정시간 텔로머화반응한 후 액체질소에 quenching시켜 반응을 종결시켰다. 아세톤은 상온에서 감압하에 회전증발기로 제거하였고, 나머지 반응물은 메탄올/물에 침전시켜 잔류하는 미반응 단량체와 개시제를 제거한 뒤 상온 진공 하에서 24시간 건조하였다. 텔로머화반응에서 전환율과 분자량의 관계를 알아보기 위해 VPi와 CCl_4를 Mayo 식에 의한 분자량 5000 g/mol을 목표로 투입하였고, 개시제와 아세톤은 위와 같은 비율로 하여 6개의 30 mL 용량의 중합관에 나누어 넣은 다음 60 ℃에서 5시간 텔로머화반응을 행하였다.

분석 및 분자량 측정. 텔로머화반응으로 얻어진 올리고머 PVPi의 수평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography (GPC))와 핵 자기 공명기 (NMR), 고유점도법으로 각각 측정하였다. GPC는 세 개의 폴리스티렌 젤 칼럼이 연결된 Waters사의 것을 사용하였고, 용매는 tetrahydrofuran (THF)를 사용하였으며, 펌프는 Waters 616 펌프, 검출기는 Waters 2410 Refractometer가 사용되었다. 텔로머의 분자량 측정과 구조분

Table 1. Results of Telomerization of Vinyl Pivalate at Various Temperatures

reaction temp. (℃)	sample	[CCl_4]/[VPi]×10^2	$\overline{M}_{n,\eta}$	$\overline{M}_{n,GPC}$	$\overline{M}_{n,NMR}$		yield
					d/a	C_s	
40	PVPi 1-1	0.61	45000	12100	13000	1.15	2.3%
	PVPi 1-2	1.84	17000	5400	5300		5.1%
	PVPi 1-3	3.03	12000	3500	3300		5.6%
	PVPi 1-4	4.24	9300	2700	2500		4.6%
50	PVPi 2-1	0.61	42400	11900	11900	1.16	5.2%
	PVPi 2-2	1.84	19500	5000	5300		2.6%
	PVPi 2-3	3.03	13500	3500	3300		5.3%
	PVPi 2-4	4.24	10400	2600	2400		5.4%
60	PVPi 3-1	0.64	38700	11300	10900	1.18	9.3%
	PVPi 3-2	1.84	18800	5000	5100		5.3%
	PVPi 3-3	3.03	13100	3500	3200		5.6%
	PVPi 3-4	4.24	10800	2600	2400		6.6%

석을 위하여 Varian VXR/ Unity 300-MHz 핵 자기 공명기 (NMR)를 사용하였으며, 용매는 $CDCl_3$를 사용하였다. 고유점도 [η]는 PVPi를 아세톤에 녹여 0.4~1.0% (w/v)로 용액의 농도를 변화시키면서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 ℃에서 측정한 환원점도와 본성점도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점도 [η]는 다음과 같은 Mark-Houwink 식에[22] 의해 수평균 분자량으로 환산되었다.

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [\overline{M}_n]^{0.77}$$

$\overline{M}_n$: PVPi의 수평균분자량

4. 결과 및 토론

VPi의 텔로머화반응. 다양한 연쇄이동제의 농도에서 VPi의 텔로머화반응은 궁극적으로 PVA 올리고머의 분자량을 정밀제어하기 위하여 수행되었으며, Table 1의 결과로부터 $\overline{M}_n$ 값이 2400~13000 g/mol 까지의 범위를 갖는 텔로머 PVPi를 얻었다.

분자량을 정밀제어하기 위해선 보다 정확한 분자량 측정이 이루어져야 하는데, 이를 위해서 $\overline{M}_n$ 을 GPC, ^{1}H-NMR, 점도법 세 가지로 각각 고찰하였다. Figure 1은 텔로머화반응으로 인하여 양 말단에 관능기가 도입된 텔로머의 구조를 명확히 보여주고 있는데, 이렇게 텔로머화에 의해서 생성된 텔로머는 Figure 1의 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 양 말단에 존재하는 관능기로 인하여 새로운 피크 a, b, e, f를 보여준다.

일반적으로 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 피크 면적비로 구하는 $\overline{M}_n$ 은 분자량이 높은 고분자인 경우 말단기로 인하여 새롭게 생성된 피크의 면적이 상대적으로 작기 때문에 분자량 결정에 어려움을 보이나, $\overline{X}_n$ 이 100이하 정도되는 올리고머일 경우 d와 a, 또는 d와 b의 피크 면적비로부터 비교적 정확한 $\overline{M}_n$ 을 결정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 정확한 분자량 결정을 위하여 일차적으로 GPC로 $\overline{M}_n$ 을 고찰하였고, 이를 ^{1}H-NMR 스펙트럼 피크의 면적비로써 $\overline{M}_n$ 을 검증하였다. Table 1은 합성된 시료들의 분자량을 점도법, GPC, ^{1}H-NMR로 고찰한 결과를 보여주고 있는데 GPC와 ^{1}H-NMR로 고찰한 $\overline{M}_n$ 은 거의 유사하게 일치하는 결과를 보였다. 반면, 고유점도법으로 측정된 $\overline{M}_n$ 은 9300~45000 g/mol으로 GPC나 ^{1}H-NMR로 구한 값보다 약 4배 정도의 큰 차이를 보였는데, 이는 25 ℃에서 아세톤 용매 하에서 결정된 K, 값이 $\overline{X}_n$ 가 100이하의 올리고머 PVPi에는 적용할 수 없음을 보여주는 결과이다. 이러한 결과는 초기 H. Hopff, J. Dohany에[22] 의해 결정된 PVPi의 K, α 값이 중량평균분자량 ($\overline{M}_w$) 이 400000 g/mol 이상되는 고분자량에서 결정되었기 때문이라고 생각된다. Figure 2는 텔로머화반응으로 인하여 합성된 텔로머의 전환율에 따른 분자량분포를 보여주고 있다.

일반적인 라디칼중합에 의해 생성된 중합물이 분자량분포가 2 이상을 갖는 것에 비하여 텔로머화반응을 통하여 전환율에 관계없이 비교적 분자량분포가 좁은 (1.79 이하) 올리고머를 얻었는데, 이는 일반적인 자유자디칼중합의 종결반응이 짝지음반응이나, 불균등화반응으로 일어나는 것에 비하여 텔로머화반응에서는 대부분 연쇄이동반응으로 사슬이 종결되기 때문에 비교적 분자량분포가 좁은 올리고머를 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

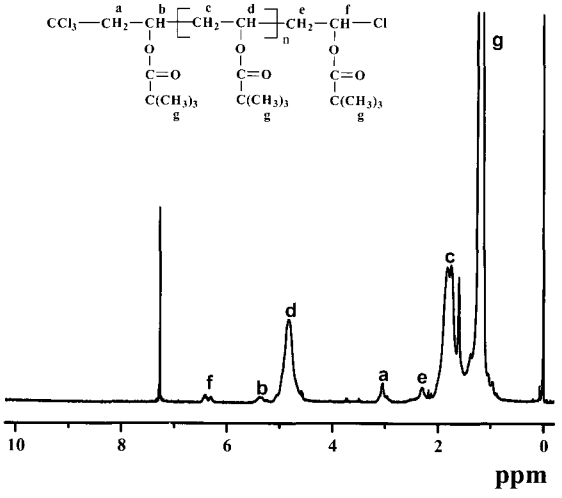

Figure 1. ^{1}H-NMR spectra of poly(vinyl pivalate) obtained through telomerization measured in $CDCl_3$.

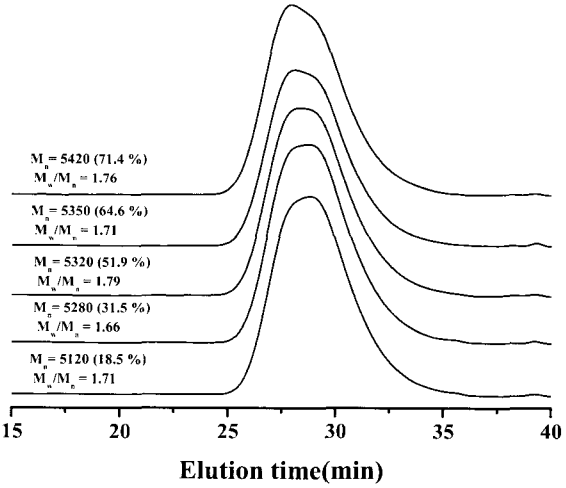

Figure 2. GPC trace at five different conversion from the telomerization of vinyl pivalate at 60 ℃.

연쇄이동상수 (C_s) 값의 결정. Figure 3으로부터 각각의 온도에서 C_s 값을 얻을 수 있는데, 이는 Mayo 식으로부터 [CCl_4]/[VPi]을 변화시키면서 각각 $1/\bar{X}_n$ 을 측정하여 1차 식에 대한 기울기로부터 얻는다.

$\bar{M}_n$ 은 ^{1}H-NMR 스펙트럼 피크의 면적 비로 계산된 $\bar{M}_n$ 을 이용하였으며, 이렇게 결정된 C_s 값은 Mayo 식에 적용하여 [CCl_4]/[VPi]을 조절하면 분자량이 잘 제어된 텔로머를 얻을 수 있다. C_s 값을 결정하기 위하여 반응물내의 [CCl_4]/[VPi] 비율이 중합 도중 일정하게 유지가 되어야 이상적이라고 할 수 있는데, 본 실험에서는 반응 수율을 9% 이하로 낮게 함으로써 중합반응물내의 [CCl_4]/[VPi]를 일정하게 유지하였다. 온도에 대한 C_s 값의 영향을 알아보고자 40, 50, 60 ℃에서 각각 C_s 값을 측정하였는데, 그 값은 각각 1.15, 1.16, 1.18로 온도가 증가함에 C_s 값의 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 라디칼중합에서 온도가 증가하면 성장라디칼의 반응성이 증가하게 되는데, 이러한 성장라디칼은 단량체보다 상대적으로 반응성이 더 큰 연쇄이동제와 더 빨리 반응할 가능성이 있으므로 분자량 감소와 함께 C_s 값의 증가를 초래할 수 있다. 하지만 본 연구에서 단량체로 사용된 VPi인 경우는 온도증가에 따른 C_s 값의 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 VPi가 가진 큰 측쇄와 관련이 있을 것으로 생각된다. 즉, VPi는 큰 측쇄를 가지고 있기 때문에 온도가 증가함에 따라 VPi의 큰 측쇄의 움직임이 활발해 지면서 오히려 CCl_4와의 연쇄이동 반응을 방해하기 때문인 것으로 추측된다. 이러한 큰 측쇄의 활발한 움직임은 C_s 값의 저하를 초래할 수도 있으며, 이는 단량체뿐만 아니라 큰 측쇄를 가진 연쇄이동제에서도 나타날 수 있는 현상으로도 예상할 수 있는데, 실질적으로 T. Sato 등에[23] 의하면 큰 측쇄를 가진 연쇄이동제를 사용하였을 때 온도가 증가함에 따라 C_s 값이 작아지는 결과를 보여주었다.

텔로머화반응에서 전환율 증가에 따른 분자량 변화. Figure 4는 텔로머화반응에서 시간 함수에 따른 전환율과 $\bar{M}_n$ 의 변화를 보여 주고 있다. 전환율은 시간에 따라 증가하는 로그플롯 형태를 보이고 있으며, 합성된 텔로머는 전환율 18~72%에서 $\bar{M}_n$ 5100~5400 g/mol으로 전환율이 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였다.

텔로머화반응에서 전환율에 따른 분자량의 변화는 반응중합물내의 [CCl_4]/[VPi]의 농도변화로 해석할 수 있는데, 이러한 미반응 중합반응물내의 단량체와 텔로겐의 농도변화는 단량체에 대한 텔로겐의 C_s 값에 의존한다. 따라서 반응이 진행됨에 따라 C_s 값에 따른 미반응 중합반응물내의 단량체와 텔로겐의 농도 비 변화는 텔로머의 분자량 조절에 있어 매우 중요한 의미를 갖는다. 이러한 전환율에 따라 단량체와 텔로겐의 농도변화는 시간에 따른 단량체와 텔로겐의 소비속도와 관련됨으로 이를 각각 다음의 소비속도 식 (12), (13)로 표현할 수 있다.

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p[M\cdot][M] \tag{12}$$

$$\frac{-d[YZ]}{dt} = k_{tr}[M\cdot][YZ] \tag{13}$$

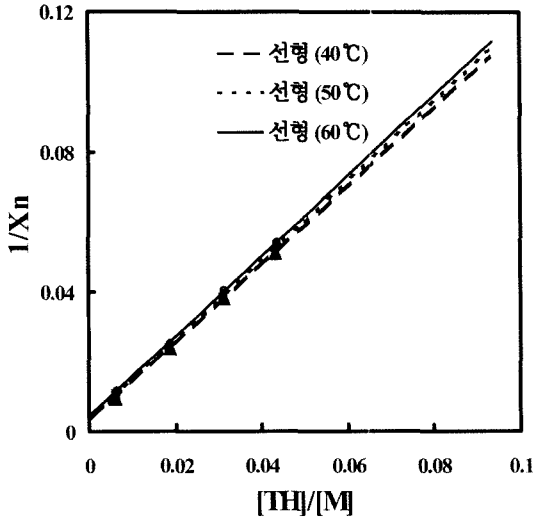

Figure 3. The Mayo plot for the telomerization of vinyl pivalate in acetone with AIBN in the presence of CCl_4 at 40 ℃ (slope = 1.15), 50 ℃ (slope = 1.16), 60 ℃ (slope = 1.18).

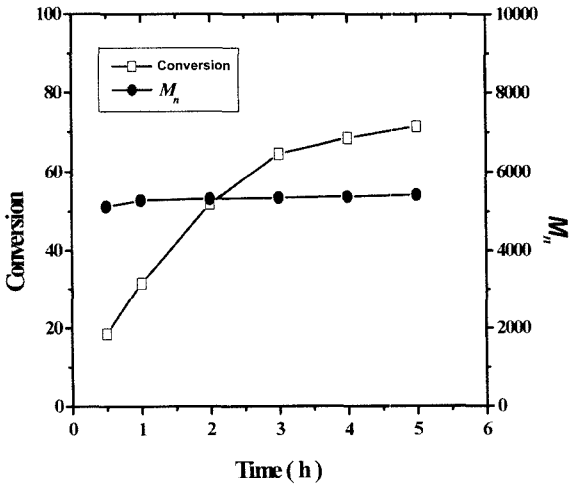

Figure 4. Variation of conversion and number average molecular weight ($\bar{M}_n$) as a function of time.

위의 식으로부터 단량체와 연쇄이동제의 소비속도 비는 식 (12)를 (13)으로 나누어 표현할 수 있으며 C_s 값의 정의로부터 식 (14)로 표현할 수 있다.

$$\frac{d[YZ]}{d[M]} = \frac{k_{tr}}{k_p}\frac{[YZ]}{[M]} = C_s\frac{[YZ]}{[M]} \tag{14}$$

식 (14)에서 양변을 정리하여 적분하면 식 (15)로 표현할 수 있는데, 여기서 $[M]_0$와 $[YZ]_0$는 반응전 투입한 단량체와 텔로겐의 농도이고, $[M]_t$와 $[YZ]_t$는 t 시간 반응 후 중합반응물내에 남아있는 단량체와 연쇄이동제의 농도이다.

$$\ln\frac{[YZ]_t}{[YZ]_0} = C_s\ln\frac{[M]_t}{[M]_0} \tag{15}$$

t 시간 반응 후 중합물내에 남아있는 단량체의 농도는 전환율 (P)과 관련지어 다음과 같은 식 (16)으로 나타낼 수 있는데, 식 (16)을 식 (15)에 대입하면 식 (17)이 얻어지며, 이로부터 단량체의 전환율에 따른 $[YZ]_t$의 변화를 예측할 수 있다.

$$\frac{[M]_t}{[M]_0} = 1 - P \tag{16}$$

$$\ln\frac{[YZ]_t}{[YZ]_0} = C_s\ln(1-P) \tag{17}$$

식 (16), (17)로부터 단량체의 전환율에 따른 $[M]_t$와 $[YZ]_t$의 변화를 예측할 수 있는데, 중합반응물내의 $[YZ]_t/[M]_t$의 변화는 결국 $\overline{X}_n$의 변화와 관련이 있으므로 Mayo 식에 적용하여 식 (18)로 표현할 수 있다. 따라서, 식 (16), (17)을 정리하여 식 (18)에 대입하면 식 (19)로부터 단량체의 전환율에 따른 $\overline{X}_n$와 $\overline{M}_n$을 예측할 수 있다.

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{\overline{X}_{n,0}} + C_s\frac{[YZ]_t}{[M]_t} \tag{18}$$

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{\overline{X}_{n,0}} + C_s(1-P)^{C_s-1}\frac{[YZ]_0}{[M]_0} \tag{19}$$

일반적으로 텔로머화반응에서 단량체에 대한 텔로겐의 C_s 값이 1이 되는 경우가 가장 이상적이라고 할 수 있는데, 이는 C_s = 1일 경우 전환율에 관계없이 미반응 중합물내의 단량체와 텔로겐의 농도가 일정하기 때문이다. 하지만 위의 식 (19)를 이용하면 다양한 C_s 값에 대하여 각각의 전환율에 따른 $\overline{X}_n$을 구할 수 있고, 이에 누적평균값을 취함으로써 특정 전환율에서 생성되는 텔로머의 분자량을 예측할 수 있다. Figure 5는 다양한 C_s 값에 대하여 VPi의 전환율에 따른 이론적인 누적평균 분자량의 변화를 식 (19)에 적용하여 시뮬레이션한 결과이다.

여기서 $1/\overline{X}_{n,0}$은 CCl_4를 투입하지 않았을 때의 $\overline{X}_n$의 역수 값 0.0042를 취하였고, $[CCl_4]_0/[VPi]_0$는 반응전 투입한 CCl_4와 VPi의 농도 비 0.0184 값을 취하였다. Figure 5로부터 다양한 C_s 값의 의미를 살펴볼 수 있는데, 텔로머화반응에서 가장 이상적인 C_s = 1일 경우 낮은 전환율에서 뿐만 아니라 높은 전환율에서도 분자량이 일정한 시뮬레이션 결과를 보였고, $C_s < 1$ 또는, $C_s > 1$에서는 전환율이 증가함에 따라 분자량이 작아지거나 커지는 경향을 보였다. Figure 6은 식 (19)를 이용하여 중합온도 60 ℃에서 결정된 C_s = 1.18에 대하여 VPi의 전환율에 따른 이론적인 $\overline{M}_n$과 실험적으로 측정된 $\overline{M}_n$을 비교한 결과이다.

시뮬레이션된 이론적인 $\overline{M}_n$은 전환율이 증가함에 따라 4900~5800 g/mol 까지의 변화를 보였으며, 전환율 72% 까지 실험적으로 측정된 $\overline{M}_n$과 거의 유사하게 일치하는 결과를 보였다.

5. 결론

본 연구는 궁극적으로 고 교대배열을 가지고 분자량

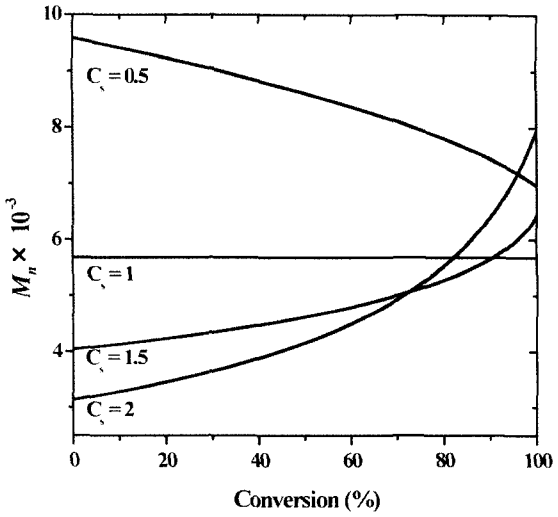

Figure 5. The simulated results of number-average molecular weight ($\overline{M}_n$) for various chain transfer constants (C_s) value.

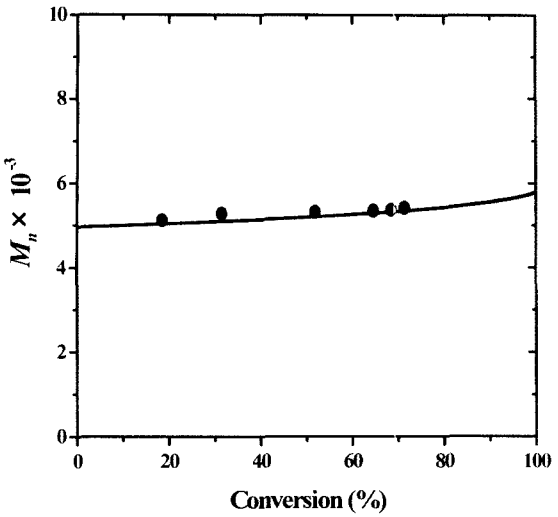

Figure 6. Comparison of number-average molecular weight ($\overline{M}_n$) between the simulated results with C_s = 1.18 and the experimental results obtained at 60 ℃. (—— : Simulated result, $\overline{M}_n$, ● : Experimental results $\overline{M}_n$).

이 잘 제어된 올리고머 PVA를 얻기 위하여 행하여 졌으며, 고 교대배열을 가질 수 있는 PVA의 전구체 PVPi를 라디칼 텔로머화반응을 이용하여 합성하였다. 텔로머의 구조와 분자량은 ^{1}H-NMR과 GPC, 점도법 세 가지로 각각 분석하였고, 그 결과 사슬 양 말단에 관능기가 도입된 수평균 분자량 ($\overline{M}_n$) 2400~13000 g/mol의 텔로머 PVPi를 얻었다. 또한 분자량을 정밀제어하기 위하여 단량체인 VPi에 대한 CCl_4의 C_s 값을 결정하였는데, C_s 값은 40, 50, 60 ℃에서 각각 1.15, 1.16, 1.18로 반응온도에 크게 의존하지 않는 결과를 보였다. 텔로머화에 의해 합성된 올리고머는 전환율이 18~72%로 증가함에 따라 $\overline{M}_n$ 이 5100~5400 g/mol 정도로 약간씩 증가하는 경향을 보이는데, 이는 C_s 값에 의존한 CCl_4의 농도변화와 관련된 것으로 해석하였다. 또한 60 ℃에서 결정된 C_s 값으로부터 전환율 증가에 따른 누적평균 $\overline{M}_n$의 변화를 수치모사 하였는데, 이는 실험치와 유사하게 일치하는 결과를 보임으로써 Mayo 식으로부터 결정된 C_s 값이 비교적 정확하다는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 다양한 온도에서 VPi에 대한 CCl_4의 C_s 값을 이용하면 라디칼 텔로머화반응을 통하여 정밀제어된 저분자량의 올리고머 PVPi를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 기능성 고분자 신소재 연구센터와 BK 21의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. K. Toyoshima, *Polyvinyl Alcohol Properties and Application*, C. A. Finch, Editor, Jone Wiley & Sons, Chap. 2, p 22 (1973).
2. K. Nakmae, Y. Nishino, H. OhKubo, S. Matsuzawa, and K. Yamaura, *Polymer*, **33**, 2581 (1992).
3. W. S. Lyoo, W. S. Ha, and B. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1259 (1997).
4. I. Sakurada, in *Polyvinyl Alcohol Fibers*, M. Lewin, Editor, Marcel Dekker, p 3, p 361 (1985).
5. F. L. Marten, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M Bikales, C. G. Menges, and J. l. Kroschwitz, Editors, Jone Wiley & Sons, Vol 17, p167, p188 (1985).
6. M. Masuda, in *Polyvinyl Alcohol – Developments*, C. A. Finch, Editor, Jone Wiley & Sons, p 403, p 711 (1991).
7. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3121 (1996).
8. T. P. Blomstrom, *Vinyl Acetal Polymer*, H. F. Mark, N. M. Bikals, C. G. Overberger, and G. Menges, Editors, Jone Wiley & Sons, Vol 17, p 67 (1989).
9. P. L. Ritger and A. N. Peppas, *J. Controlled Release*, **5**, 23 (1987).
10. S. Horiike and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1335 (1995).
11. H. C. Haas, E. S. Emerson, and N. W. Schuler, *J. Polym. Sci.*, **22**, 291 (1956).
12. J. H. Choi, W. S. Lyoo, and S. W. Ko, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1421 (1999).
13. J. H. Choi, S. W. Ko, B. C. Kim, J. Blackwell, and W. S. Lyoo, *Macromolecules*, **34**, 2964 (2001).
14. S. R. Stauffer and N. A. Peppsa, *Polymer*, **33**, 3932 (1992).
15. S. Nozakura, M. Sumi, M. Uoi, T. Okamoto, and S. Murahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 279 (1973).
16. R. Fukae, K. Kawakami, T. Yamamoto, O. Sangen, T. Kato, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **27**, 1257 (1995).
17. R. Fukae, T. Yamamoto, Y. Fujita, N. Kawatsuki, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **29**, 293 (1997).
18. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 55 (1997).
19. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, p 63 (2001).
20. B. Boutevin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3235, (2000).
21. G. Odian, in *Principles of Polymerization*, 3rd Ed., Jone Wiley & Sons, p 250 (1991).
22. H. Hopff and J. Dohany, *Makromol. Chem.*, **69**, 131 (1963).
23. T. Sato, M. seno, M. Kobayashi, T. Kohno, and H. Tanaka, *Eur. Polym. J.*, **31**, 29 (1995).