

초임계 CO₂ 내에서 Polyvinyl Acetate 중합

백상민, 최우혁, 심재진*
 영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부
 (jjshim@yu.ac.kr*)

Polymerization of Vinyl Acetate in Supercritical Carbon Dioxide

Sang-Min Paek, Woo-Hyuk Choe, and Jae-Jin Shim*
 School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol) 또는 PVA)은 일반적으로 폴리비닐아세테이트(poly(vinyl acetate) 또는 PVAc)와 같은 비닐아세테이트 계열 고분자를 비누화시켜 제조된다[1]. PVA수지는 높은 극한강도와 우수한 결정탄성률을 가지고 있으므로 이를 이용하여 얻어진 섬유는 높은 인장강도, 인장탄성률 및 내마모성을 가지게 된다[2]. 이는 다른 고분자들에 비하여 월등히 우수한 내알칼리성, 내산소투과성 및 접착성을 추가로 가지게 되어 도료 및 접착제로 사용되며, 특히 산업용 자재로서 콘크리트용 철근대체물질 및 석면대체용 고 탄성률 유기섬유 등에 널리 이용되고 있다[3].

PVA의 단량체인 vinyl alcohol은 보통 호변이성질체(tautomer)인 acetaldehyde와 섞여 있는데, vinyl alcohol을 acetaldehyde로부터 분리하여 농축하는 것은 거의 불가능하다. 따라서 PVA는 보통 vinyl acetate(VAc), vinyl pivalate(VPi), vinyl trifluoroacetate(VTFA), vinyl trichloroacetate(VTCAc) 등과 같은 vinyl ester계 고분자의 비누화에 의해 제조된다[4]. VPi, VTFA, VTCAc 등과 같은 단량체가 PVA수지 제조에 주로 이용되지만 가격이 높고 비누화에 어려움이 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 VAc는 값이 싸고 비누화가 용이하여 PVA수지를 제조함에 있어서 주로 이용되고 있는 단량체이지만, 중합열에 의한 연쇄적인 부가반응에 의해 고성능의 선형 PVA를 제조하기 어려운 단점이 있다. VPi, VTFA, VTCAc 등과 같은 단량체는 우수한 교대배열(syndiotactic) PVA를 제조하는데 주로 이용되지만 비싸고 비누화가 쉽지 않다. 반면, VAc는 값이 싸고 비누화가 잘 일어나 범용적으로 사용되고 있으나, 높은 중합열로 인하여 급속한 chain-transfer반응이 일어나 branch들이 만들어지기 때문에 분자의 선형성과 방사성이 우수한 고분자량의 PVA를 얻기가 어렵다는 문제점이 있다[4].

초임계유체는 점도와 확산도가 기체와 유사하고 액체와 유사한 밀도를 가지고 있으므로 기체와 액체의 장점을 골고루 가지고 있다. 특히, 액체나 기체와는 달리 온도와 압력을 약간 변화시킴에 의해서 밀도를 연속적으로 크게 변화시킬 수 있으므로 반응 후 분리에 크게 유리하다. CO₂는 다른 물질보다 임계점이 낮아(Tc= 31.1 °C, Pc= 73.8 bar) 쉽게 초임계상태에 도달하며, 상온에서 가스이기 때문에 사용 후 쉽게 재순환하여 사용할 수 있다. 더구나 CO₂는 값이 싸고 비폭발성이며, 무독성일 뿐만 아니라 친환경적인 유용한 중합매체로 연구되고 있다[5,6]. 초임계CO₂는 유리상 고분자를 가소화시키므로 중합을 촉진시킬 수 있으나, 중합된 고분자를 CO₂ 내에서 안정화시키려면 분산중합시 안정제(계면활성제)를 이용해야 한다[5].

본 연구에서는 초임계이산화탄소내에서 VAc로부터 PVAc를 합성하는 것을 목표로 하고 있으며, 개시제 및 계면활성제의 종류와 양 및 반응시간이 중합반응에 미치는 영향을 살펴봄으로써 앞으로 환경친화적인 방법에 의해 PVAc 및 PVA를 합성하는 기술의 터전을 마련하고자 한다.

실험

중합을 위한 실험장치는 Figure 1에 보였다. 중합반응기로는 piston이 달린 variable-volume view cell을 사용하였으며, 반응 압력은 ISCO Model 260D automatic syringe pump를 사용하여 일정하게 유지했다. 개시제로는 AIBN (2,2-azobisisobutyronitrile)을, 계면활성제로는 Monasil PCA를 사용하였다. CO₂는 한국산업가스로부터 순도 99.995%짜리를 구입하여 사용하였다.

Initiator와 Surfactant를 밀폐된 cell에 채운 후, monomer인 vinyl acetate를 주입하고, 일정량의 액체 CO₂를 cell에 공급했다. 물질들을 30분 동안 자석교반기로 교반하여 혼합하는 동안, ISCO syringe pump를 이용하여 반응기를 원하는 압력으로 유지시켰다. 반응기를 수조에 넣고 반응기 내부를 자석교반기로 교반하면서 정해진 반응기 내부의 온도를 일정한 반응온도로 유지하였다. 반응이 끝난 후 ice bath에서 냉각시켜 반응을 종결하였다. 생성된 고분자의 분자량은 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 측정하였다.

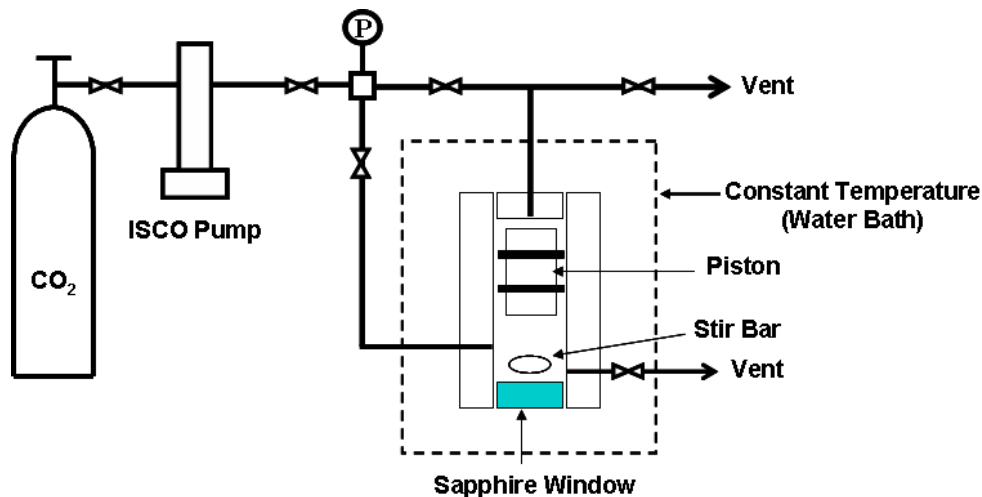


Figure 1. Schematic Diagram of the Supercritical Fluid Polymerization Equipment.

결과 및 토론

Figure 2에서 보는바와 같이 개시제의 함량이 증가할수록 분자량(Mw)은 줄어드는 반면 yield는 증가함을 나타내었다. 함량이 1.0wt% 이하인 경우의 Mw 및 yield의 변화폭은 컸으나 그 이후의 경우에는 증감 폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 개시제의 함량이 많을수록 더 많은 radical이 생성되어 중합에 참여하는 radical의 수가 증가하므로, 긴 선형 고분자를 생성하지 못하고 길이가 짧은 고분자를 다량 생성하기 때문이다.

Figure 3에서는 surfactant의 함량이 증가하면서 Mw는 줄어들고 yield는 증가하는 것으로 나타났다. 이는 계면활성제의 양이 증가하면, 고분자 입자의 크기가 감소하여 입자 내로의 단량체 확산이 빨리 일어나 분자량이 증가하지 않고, 오히려 반대로 입자의 크기가 증가하였거나 또는 입자의 표면에 좀 더 많은 계면활성제가 입혀져서 단량체의 확산에 방해가 주었기 때문이 아닌가 생각된다.

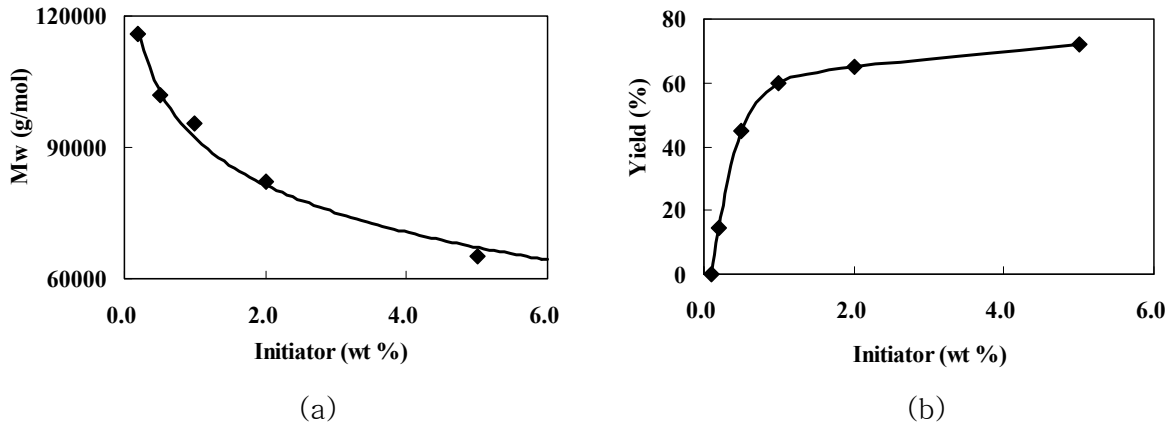


Figure 2. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon the Amount of Initiator at 345 bar and 338.15 K for 10 hours.

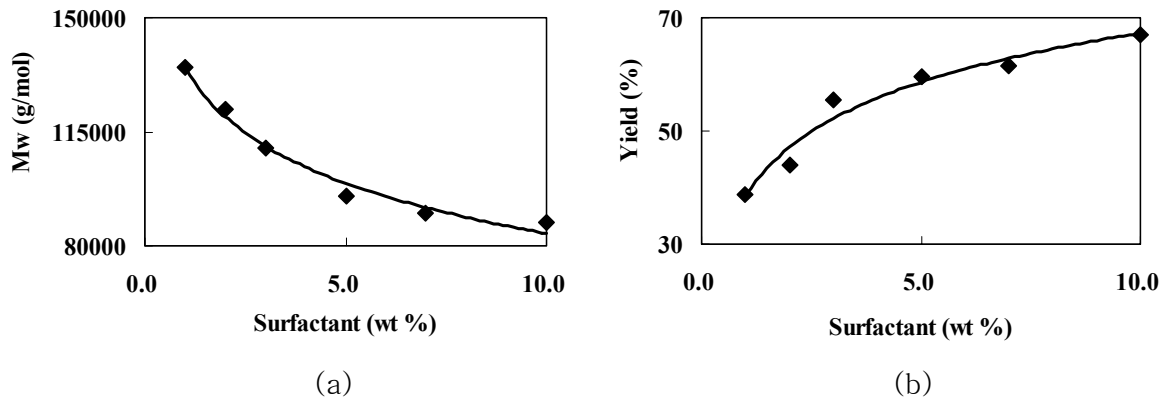


Figure 3. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon the Amount of Surfactant at 345 bar and 338.15 K for 10 hours.

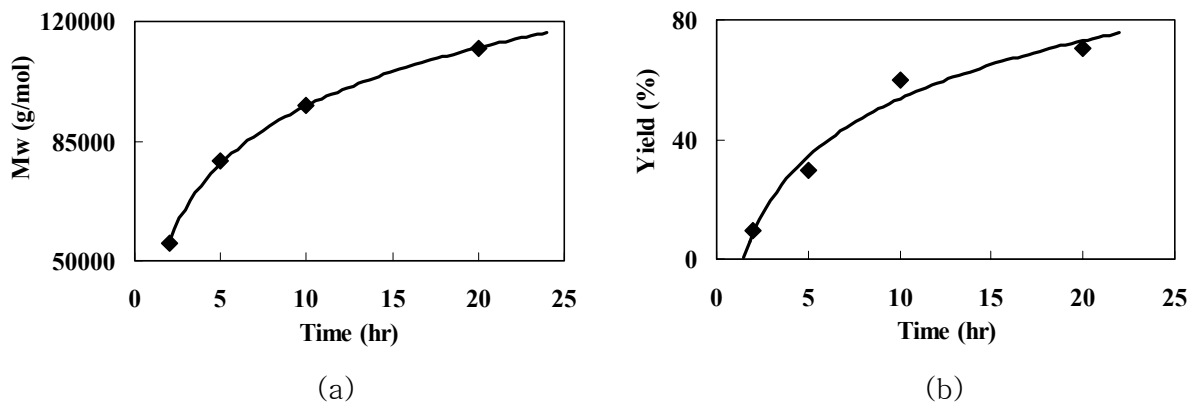


Figure 4. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon Reaction Time at 345 bar, 338.15 K.

Figure 4에서 보는바와 같이 반응시간이 증가할수록 Mw 및 yield가 증가함을 보였다. 비례적으로 증가하지는 않았지만 반응시간이 증가하면 단량체가 그만큼 더 반응하므로 수율이 증가하는 것은 어찌 보면 당연한 결과이다.

Figure 5에는 반응온도가 Mw와 yield에 주는 영향을 확인하였다. 반응온도가 높아질

수록 Mw는 감소하는 반면, yield는 증가함을 보였다. 55°C 밑으로의 온도에서는 반응이 일어나지 않아 Mw는 측정을 하지 못 하였다.

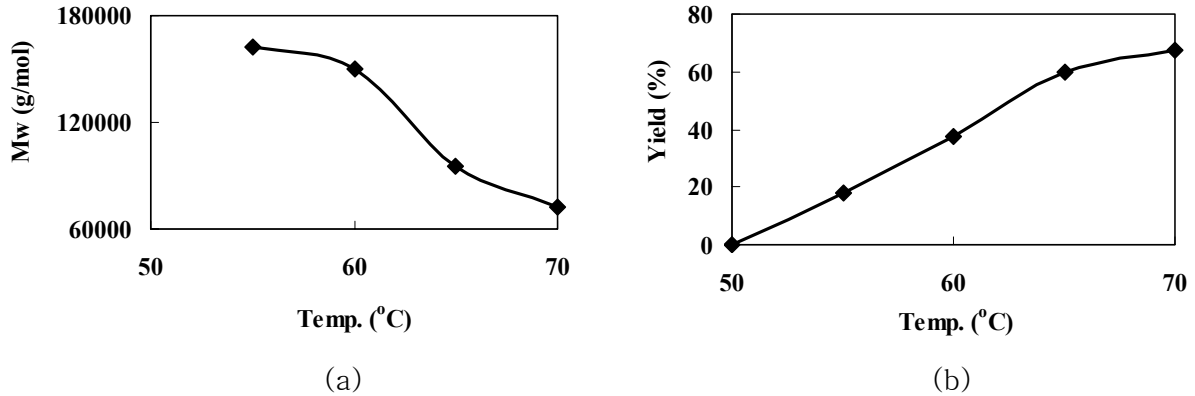


Figure 5. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon Reaction Temperature at 345 bar for 10 hours.

PVAc합성 실험data에서 부족한 부분들을 더 연구할 계획이고, 반응압력 및 고분자 입자의 모양변화에 surfactant의 영향도 아울러 측정하고 검토해 볼 예정이다.

감사

이 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-04)의 지원에 의한 것임을 밝히며, 계면활성제 시료를 제공해 준 Uniquima사에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lyoo, W. S., Lee, S. G., and Lee, C. J., "Preparation of High Molecular Weight Atactic Poly(Vinyl Alcohol) by the Low Temperature Suspension Polymerization of Vinyl Acetate," *Polymer (Korea)*, **20**(6), 1004-1013 (1996).
2. Marten, F. L., "Vinyl Alcohol Polymers," in Kroschwitz, J. I., ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, 2003, pp. 399-437.
3. Toyoshima, K., "Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Films", in Finch, C. A., ed., "Polyvinyl Alcohol," John Wiley and Sons, New York, 1973, pp. 339-388.
4. Kim, S. G., Lee, W. S., Jo, S. M., Kim, B. C., Lyoo, W. S., and Han, J. R., "Preparation and Physical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Prepared by Using the Low-Temperature 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) Initiator," *J. Korean Fiber Soc.*, **36**(5), 354-360 (1999).
5. Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., and DeSimone, J. M., "Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Rev.*, **99**, 543-563 (1999).
6. Shim, J.-J., Yates, M. Z., and Johnston, K. P., "Polymer Coatings by Rapid Expansion of Suspensions in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(10), 3655-3662 (1999).