

초임계이산화탄소를 이용한 폴리비닐아세테이트 합성(2)

최우혁, 백상민, 류원석¹, 노석균, 심재진*
 영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부, ¹섬유패션학부
 (jjshim@yu.ac.kr*)

Polymerization of Vinyl Acetate Using Supercritical Carbon Dioxide(2)

Woo-Hyuk Choe, Sang-Min Paek, Won Soek Lyoo¹, Seok-Kyun Noh, Jae-Jin Shim*
 School of Display and Chemical Engineering, School of ¹Textile and Fashion,
 Yeungnam University
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

화학 산업에서 점차적으로 환경에 대한 관심이 증가하고 있는데, 이러한 환경적 관심으로 인해 초임계이산화탄소가 종래의 용매보다 환경 친화적인 대안으로 떠오른다. 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[1,2]. 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol) 또는 PVA)은 일반적으로 폴리비닐아세테이트(poly(vinyl acetate) 또는 PVAc)와 같은 비닐아세테이트 계열 고분자를 비누화시켜 제조된다[3]. PVA수지는 높은 극한강도와 우수한 결정탄성률을 가지고 있으므로 이를 이용하여 얻어진 섬유는 높은 인장강도, 인장탄성률 및 내마모성을 가지게 된다[4]. 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[5]. 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)와 같은 고분자의 비누화에 의해 제조된다. 그러나 VPi, VTFA, VTCAc, 등과 같은 단량체는 우수한 교대배열성을 갖는 PVA를 제조하는데 주로 이용되지만 가격이 높고 비누화에 어려움이 있다. PVAc는 값이 싸고 비누화가 용이하여 가장 범용적으로 사용되고 있으나 높은 중합열로 인한 급속한 연쇄 이동반응에 기인하는 가지생성(branching)반응 때문에 분자의 선형성과 방사성이 우수한 고분자량의 PVA를 얻기가 어렵다는 문제점이 있다. [1~7]

본 연구에서는 중합방법으로 초임계유체를 이용하여 분산중합을 시도하여 에멀전중합계에서 나타난 단점을 보완하여 큰 분자량을 가지는 PVAc를 생성시키고, 이를 이용하여 고분자량의 PVA로의 전환율을 높이고자 하였다.

실험

중합을 위한 실험장치는 Figure 1에 보였다. 중합반응기로는 piston이 달린 variable-volumeview 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.

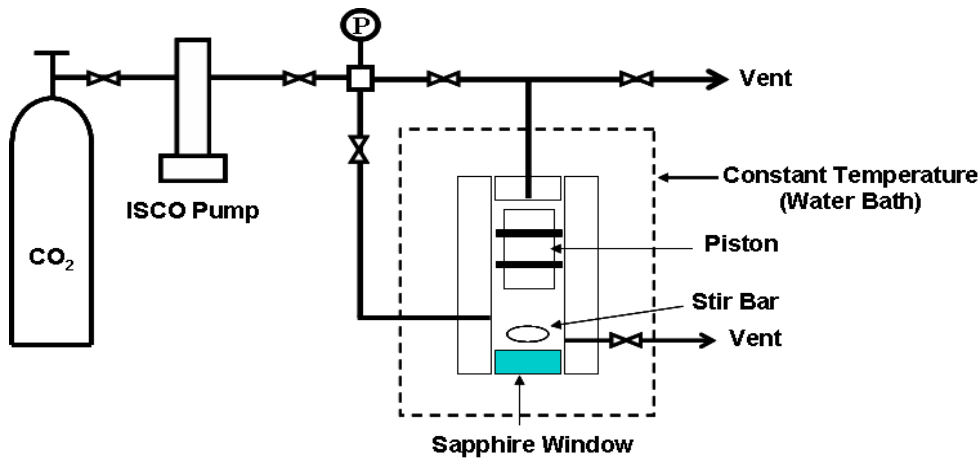


Figure 1. Schematic Diagram of the Supercritical Fluid Polymerization Equipment.

Initiator와 Surfactant를 밀폐된 cell에 채운 후, monomer인 vinyl acetate를 주입하고, 일정량의액체 CO₂를 cell에 공급했다. 물질들을 30분 동안 자석교반기로 교반하여 혼합하는 동안 ISCOsyringe 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.

결과 및 검토

Figure 2에서 보는바와 같이 개시제의 함량이 증가할수록 분자량(Mw)은 줄어드는 반면 yield 는 증가함을 나타내었다. 함량이 1.0wt% 이하인 경우의 Mw 및 yield의 변화폭은 컸으나 그 이후의 경우에는 증감 폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 개시제는 활성 radical을 형성함으로써 중합의

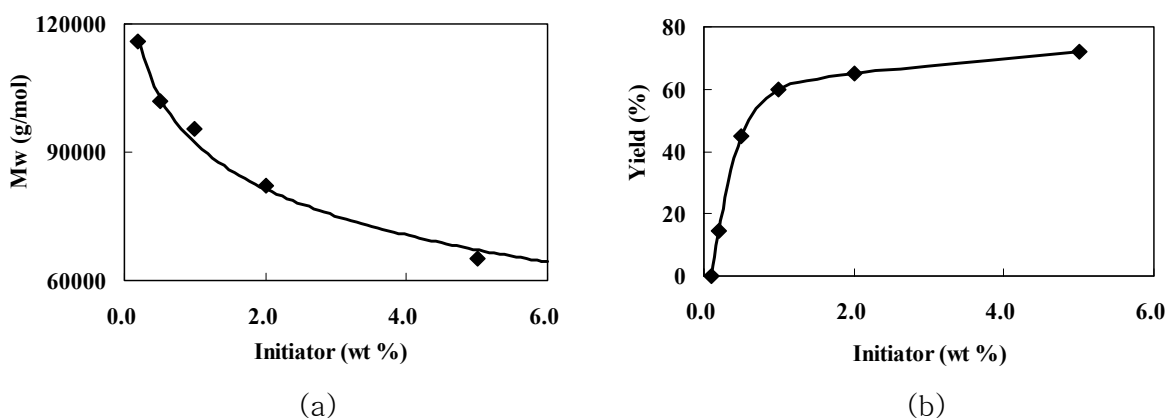


Figure 2. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon the Amount of Initiator at 345 bar and 338.15 K for 10 hours.

초기단계에서 중요한 역할을 하고 있다. 이는 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 초임계이산화탄소 내에서의 입자들의 합체를 막아주고 입자모양을 구형으로 만들어 주는 안정제로서 silicone계 고분자인 Monasil PCA의 양을 변화시켜 가면서 합성되는 고분자의 분자량과 수율의 변화를 측정하였다. surfactant의 함량이 증가하면서 Mw는 줄어들고 yield는 증가하는 것으로 나타났다. 또한 surfactant의 wt% 변화에 따른 반응 시간에 대한 영향은 10 hr 반응 보다 20 hr 반응에서의 분자량이 더 높게 측정이 되었다. 분자량의 감소폭은 반응시간과 관계없이 같은 비율로 낮아 졌다. yield는 10hr 반응에서는 증가함을 보였지만, 20 hr 반응에서는 비슷한 수율을 얻을 수 있었다.

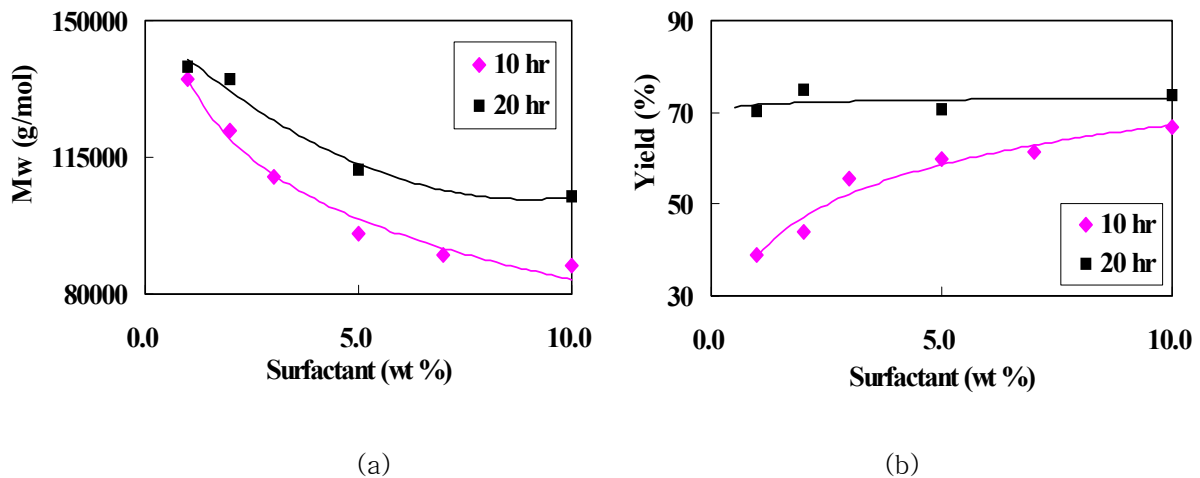


Figure 3. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon the Amount of Surfactant for 2 Different Reaction Time at 345 bar and 338.15 K.

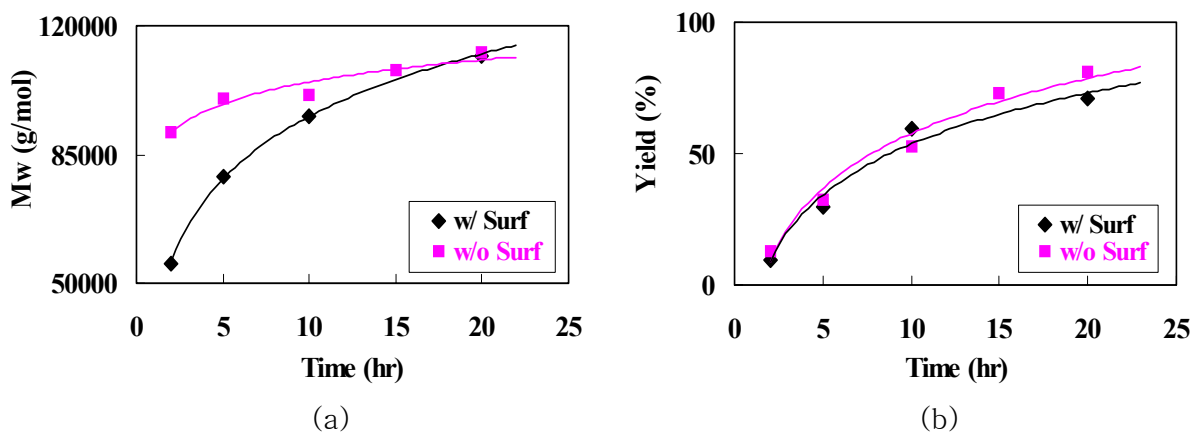


Figure 4. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon Reaction Time w/ and w/o Surfactant at 345 bar, 338.15 K.

Figure 4에서 보면 반응시간이 증가함에 따라 Mw 와 Yield 가 증가함을 알 수 있다. 반응 시간이 15 hr 이하인 경우에는 surfactant 사용하지 않았을 경우에 더 높은 분자량

을 얻을 수 있었으나, 18 hr 이상이 되면 Surfactant를 사용하는 것이 사용하지 않았을 때 보다 고분자량의 PVAc를 얻을 수 있었다. Yield는 surfactant의 유무에 상관없이 비슷한 값을 얻을 수 있었지만, surfactant를 사용하지 않는 것이 사용하는 것 보다 10% 더 높게 얻을 수 있었다.

반면 반응온도에서의 영향을 확인한 결과 반응온도가 높아질수록 Mw는 감소하였으며, yield는 증가함을 보였다. 55°C 밑으로의 온도에서는 반응이 일어나지 않아 Mw는 측정을 하지 못하였다.

PVAc합성 실험에서 Initiator과 surfactant의 함량변화에 따라 생성되는 PVAc의 수율과 분자량 변화, 반응시간 및 반응 온도가 PVAc의 수율과 분자량에 미치는 영향을 알아보았다. 앞으로 반응온도에 따라 압력이 미치는 영향에 대해 연구 중이며 아울러 부족한 data에 대해 측정하고 검토할 예정이다.

감사

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

참고문헌

1. Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., and DeSimone, J. M., "Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide," Chem. Rev., 99, 543-563 (1999).
2. 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).
3. 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).
4. 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.
5. 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.
6. 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).
7. Jonathan L. Kendall, Dorian A. Canelas, Jennifer L. Young, and Joseph M. DeSimone; Chem. Rev. 1999, 99, pp.543-563.