

## 초임계 이산화탄소를 이용한 PVAc 합성과 그로부터 PVA의 제조

최우혁, 보티토란, 류원석<sup>1</sup>, 심재진\*  
 영남대학교 디스플레이화학공학부, <sup>1</sup>영남대학교 섬유패션학부  
 (jjshim@yu.ac.kr\*)

### Synthesis of PVAc Using Supercritical Carbon Dioxide and Thereupon Preparation of PVA

Woo-Hyuk Choe, Loan Thi To Vo, Won Seok Lyoo<sup>1</sup>, Jae-Jin Shim\*  
 School of Display and Chemical Engineering, <sup>1</sup>School of Textiles, Yeungnam University  
 (jjshim@yu.ac.kr\*)

#### 서론

최근 자원의 순환재이용 촉진, 환경오염물질의 다양화와 요구되는 처리정도의 고도화에 따라 10여 년 전부터 많은 산업체와 연구소에서는 초임계유체 용매의 원리와 공정응용에 관계된 연구를 해오고 있다. 그 중 CO<sub>2</sub>는 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(VICAc)와 같은 고분자의 비누화에 의해 제조된다. 그 중 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 초임계유체를 이용하여 고분자량을 가지는 PVAc를 생성시키고, 고분자량의 PVA로의 전환율을 높이고자 하였다.

#### 실험

고분자합성을 위한 중합반응기로는 piston이 달린 variable-volume view cell을 사용하였으며(Figure 1) 반응압력을 ISCO Model 260D automatic syringe pump를 사용하여 일정하게 유지했다. 개시제로는 AIBN (2,2-azobisisobutyronitrile)을, 계면활성제로는 Monasil PCA를 사용하였다. CO<sub>2</sub>는 한국산업가스로부터 순도 99.995%짜리를 구입하여 사용하였다. 개시제와 계면활성제를 밀폐된 cell에 채운 후, 단량체인 vinyl acetate를 주입하고, 일정량의 액체 CO<sub>2</sub>를 cell에 공급했다. 물질들을 30분 동안 자석교반기로 교반하여 혼합하는 동안 일정한 압력으로 유지시켰다. 반응기를 수조에 넣고 반응기 내부를 자석교반기로 교반하면서 반응기 내부의 온도를 일정한 반응온도로 유지하였다. 반응이 끝난 후 ice bath에서 냉각시켜 반응을 종결하였다. 생성된 PVAc의 분자량은 Gel

Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 측정하였다. 합성된 PVAc의 비누화 반응을 통해 PVA를 얻었으며, PVAc와 PVA의 분자량은 점도계를 이용하여 측정한 intrinsic viscosity로부터 구한 후 Mark-Houwink 식에 의해 계산하였다. PVAc는 benzene을, PVA는 dimethyl sulfoxide를 용매로 사용하였다.

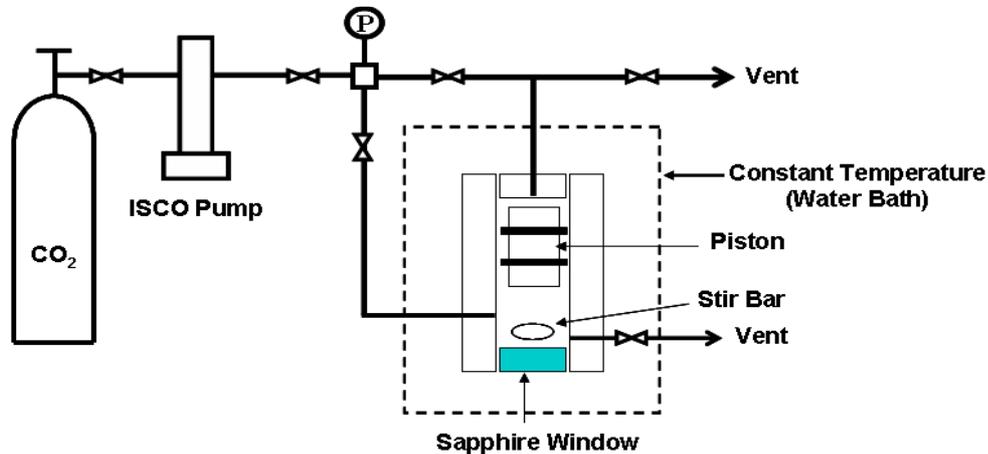


Figure 1. Schematic diagram of the supercritical fluid polymerization equipment.

### 결과 및 검토

압력이 증가함에 따라 PVAc의 분자량과 수율 모두 증가하였다(Figure 2). 압력이 205 bar에서 405 bar까지 증가함에 따라 분자량은 어느 정도 일정하게 증가하였으며 수율은 345 bar에서 증가폭이 감소하여 더 높은 압력에도 큰 변화가 없음을 보였다. 온도별로는 60°C에서 가장 높은 분자량을 보였으나 반대로 수율은 가장 낮았다.

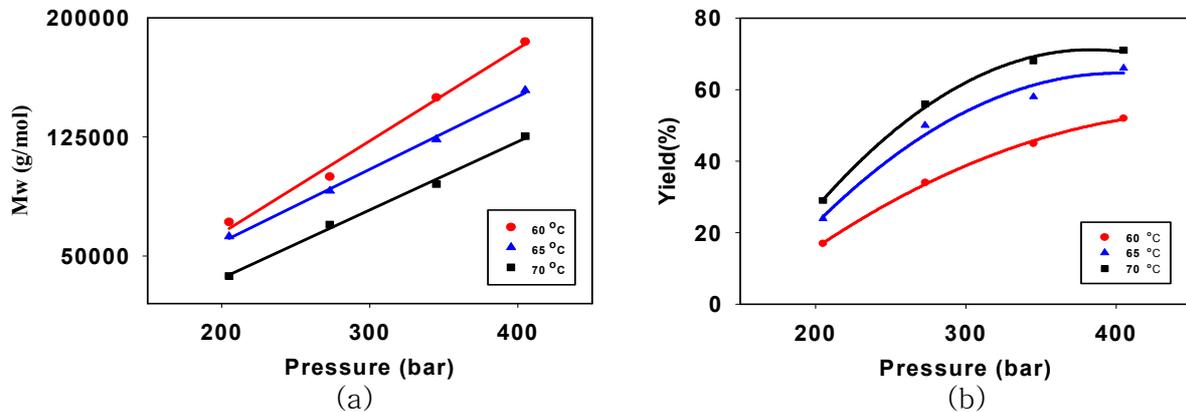


Figure 2. Variation of molecular weight (a) and yield (b) of PVAc with pressures and temperatures for reaction time of 10 hr.

Figure 3에서는 보는 바와 같이 개시제의 함량이 증가할수록 수율은 증가함을 나타내었다. 함량이 1.0 wt% 이하인 경우 수율의 변화폭은 컸으나 그 이후의 경우에는 줄어드는 것을 알 수 있다. 70°C에서의 경우도 비슷한 경향을 나타내었으며 수율은 65°C인 경우보다 더 많은 수율을 얻을 수 있었다. 개시제는 활성 radical을 형성함으로써 중합의 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.

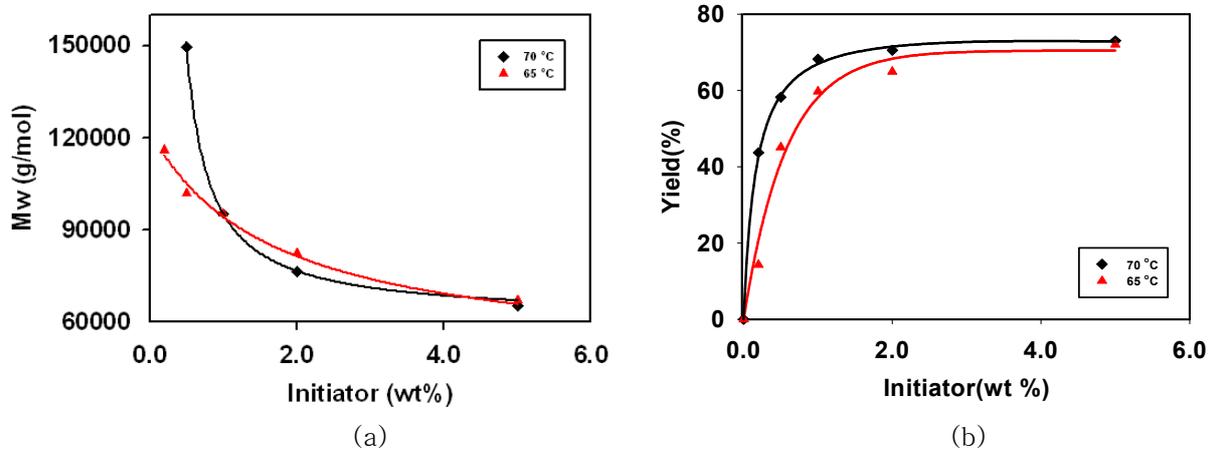


Figure 3. Variation of molecular weight (a) and yield (b) of PVAc upon the amount of initiator at two different temperatures.

초임계이산화탄소 내에서의 입자들의 합체를 막아주고 입자모양을 구형으로 만들어 주는 안정제로서 silicone계 고분자인 Monasil PCA의 양을 변화시켜 가면서 합성되는 고분자의 분자량과 수율의 변화를 측정하였다(Figure 4). 계면활성제의 함량이 증가하면서 Mw는 줄어들고 수율은 증가하는 것으로 나타났다. 또한 10 hr 반응 보다 20 hr 반응에서 분자량이 더 높게 측정되었다. 분자량의 감소폭은 반응시간과 관계없이 같은 비율로 낮아졌다. 수율은 10 hr 반응에서는 증가함을 보였지만, 20 hr 반응에서는 비슷한 수율을 얻을 수 있었다.

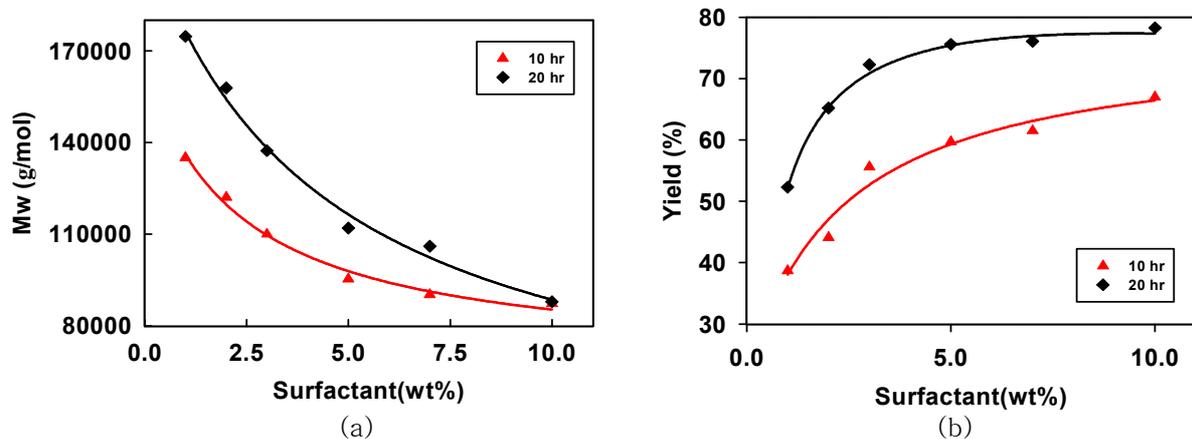


Figure 4. Variation of molecular weight (a) and yield (b) of PVAc upon the amount of surfactant for 2 different reaction times at 345 bar and 338.15 K.

개시제 1 wt%, 계면활성제 5 wt%, 온도 65 °C, 압력 345 bar 로 고정시킨 후, 반응시간을 2~50시간으로 변화시켜가면서 중합반응실험을 하였다(Figure 5). 얻어진 PVAc의 Mw 을 보면 반응시간이 증가할수록 분자량은 55,000 ~ 230,000 g/mol로 증가하였다. 또한 개시제 1 wt%, 계면활성제 5 wt%, 반응시간 10시간, 압력 405 bar 로 고정시켜 반응온도를 60 °C ~ 70 °C로 변화시켜가면서 PVAc 와 PVA의 분자량을 비교하였다(Figure 6). PVA는 온도가 증가함에 따라 PVAc와 마찬가지로 분자량이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 합

성된 PVAc의 물성이 비누화를 통해 얻어진 PVA에 영향을 미쳤기 때문이다.

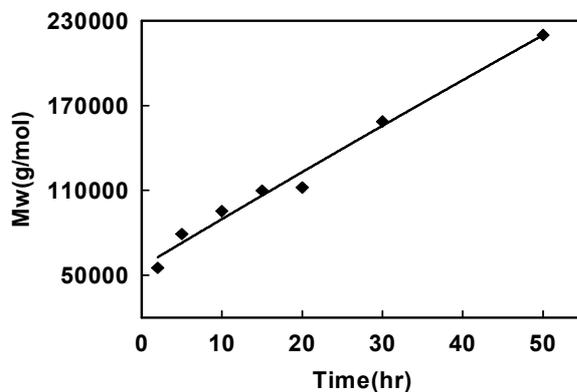


Figure 5. Variation of molecular weight of PVAc upon reaction time at 345 bar and 338.15 K.

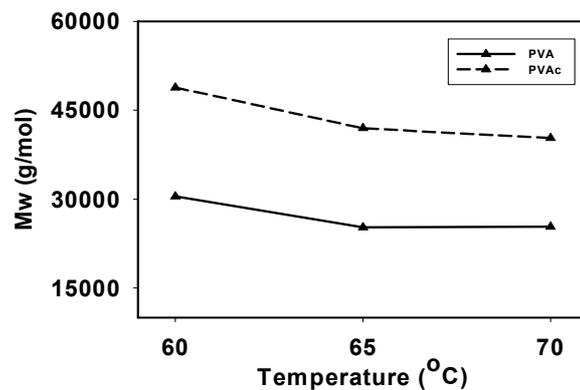


Figure 6. Variation of molecular weight of PVA and PVAc determined by intrinsic viscosity upon temperature at 405 bar for 10 hours.

### 감사

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

### 참고문헌

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