

초임계 CO₂ 내에서 Vinyl Acetate 중합

백상민, 손보국, 김종원, 임방현, 노석균, 류원석¹, 심재진*
 영남대학교 디스플레이화학공학부
¹영남대학교 섬유패션학부
 (jjshim@yu.ac.kr*)

Polymerization of Vinyl Acetate in Supercritical Carbon Dioxide

Sang-Min Paek, Bo-Kook Son, Jong-Won Kim, Bang-Hyun Lim, Seok-Kyun Noh,
 Won Seok Lyoo¹, Jae-Jin Shim*
 School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
¹School of Textiles, Yeungnam University
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

폴리비닐알코올[poly(vinyl alcohol)(PVA)]은 폴리아세트산비닐[poly(vinyl acetate)(PVAc)]과 같은 비닐아세트 계열 고분자를 비누화시켜 제조되는 히드록시기가 함유된 고분자이다. 높은 극한 강도와 폴리에틸렌과 함께 최고 수준의 결정 탄성률을 보유하고 있기 때문에 이로부터 형성시킨 섬유는 높은 인장강도, 인장탄성률 및 내마모성을 갖게 되어 다른 고분자들에 비하여 월등히 우수한 내알칼리성, 내산소투과성 및 접착성을 나타내므로 산업용 자재로서 콘크리트용 철근대체물질 및 석면대체용 고탄성률 유기섬유를 비롯한 많은 곳에 이용되고 있다[1~4]. PVA 수지 제조에 있어서 단량체로 생각할 수 있는 vinyl alcohol은 호변이성질체(tautomer)인 acetaldehyde와 분리하여 농축하는 것이 불가능하므로 보통 vinyl acetate (VAc), vinyl acetate, vinyl pivalate(VPi), vinyl trifluoroacetate(VTFA), vinyl trichloroacetate(VTCAc) 등과 같은 vinyl ester계 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[5~6].

초임계이산화탄소 내에서의 고분자중합은 유기용매를 사용하지 않는 대신 무독성의 CO₂를 사용하므로 기존의 고분자합성공정보다 폐수나 공해를 대폭 줄일 수 있어 청정공정으로 주목 받고 있다. 초임계이산화탄소 내에서의 고분자중합의 장점은 생성된 고분자와 미반응물질의 분리가 쉽다는 것이다. 또한 CO₂는 낮은 점도와 유리상 고분자를 가소화하는 능력을 가지고 있으므로 중합을 촉진시킬 수 있다. CO₂ 내에서 안정한 분산중합을 수행하기 위해서는 안정제를 이용해야 한다.

본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서의 입자들의 결함을 막아주고 입자모양을 구형으로 만들어 주는 안정제로서 silicone 계 고분자인 Monasil PCA를 이용하여 vinyl acetate의 분산중합을 실시하여, initiator와 surfactant의 함량변화에 따라 생성되는 PVAc의 수율과 분자량 변화, 반응시간이 PVAc의 수율과 분자량에 미치는 영향을 알아보았다.

실험

중합을 위한 실험장치는 Figure 1 에 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.

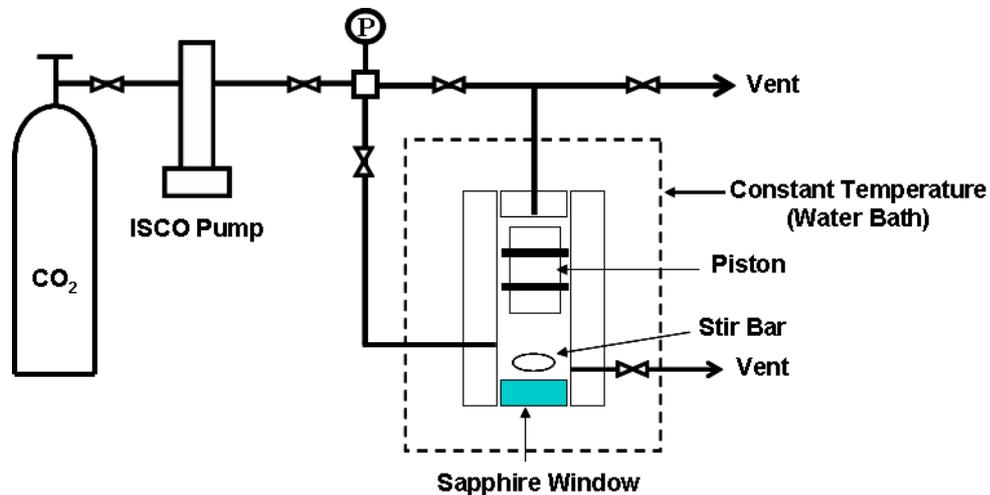


Figure 1. Schematic Diagram of the Supercritical Fluid Polymerization Equipment.

결과 및 토론

Figure 2에서 보면 Initiator의 wt% 가 증가함에 따라 분자량(Mw)이 감소함을 알 수 있으며, yield가 증가함을 알 수 있다. 또한 5.0 wt% 이하에서는 급격한 증감을 나타내지만 5.0 wt% 이상이 되면 증감의 폭이 줄어들어 가는 것을 알 수 있다. Yield는 시간에 의한 변화는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났지만, Mw는 10 hr 때가 20 hr 일 때 보다 더 높게 나온 것을 알 수 있다.

Figure 3에서 보면 Surfactant의 함량이 4.0 wt% 이하인 경우에는 Mw가 증가하나, 그 이상이 되면 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Surfactant 함량이 4.0 wt% 이하인 경우, 20 hr 반응에서의 Mw는 크게 나타나지만, 함량이 그 이상일 경우에는 10 hr 반응에서의 Mw가 크게 나타남을 알 수 있다. Yield는 20 hr 반응에서는 Surfactant 함량이 2.0 wt% 일 때 가장 높은 yield를 얻을 수 있었지만, 10 hr 반응에서는 5.0wt% 일 때 가장 높은 yield를 얻었다. 즉, 10 hr 보다 20 hr 반응에서 더 높은 yield를 얻는다는 것을 알 수 있다.

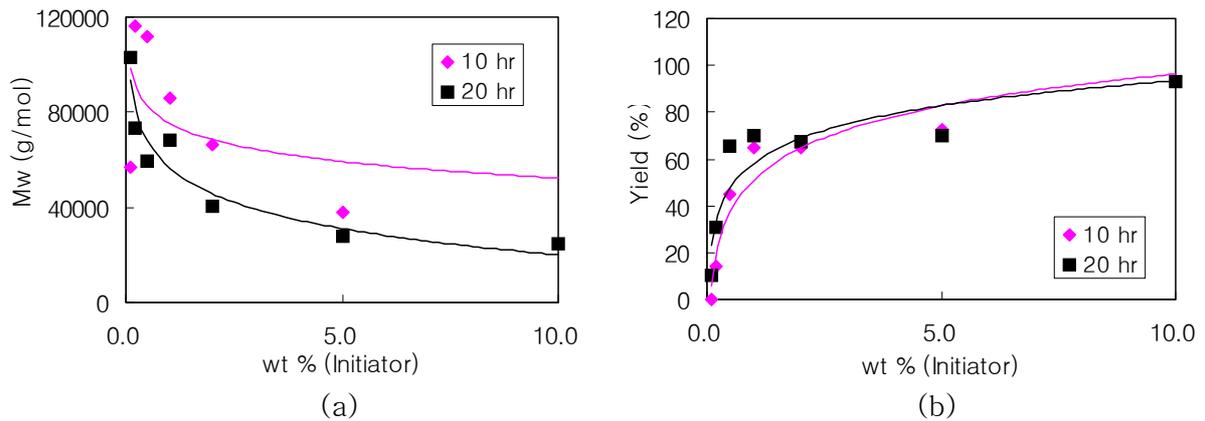


Figure 2. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon the Amount of Initiator for 2 Different Reaction Time at 345 bar and 338.15 K.

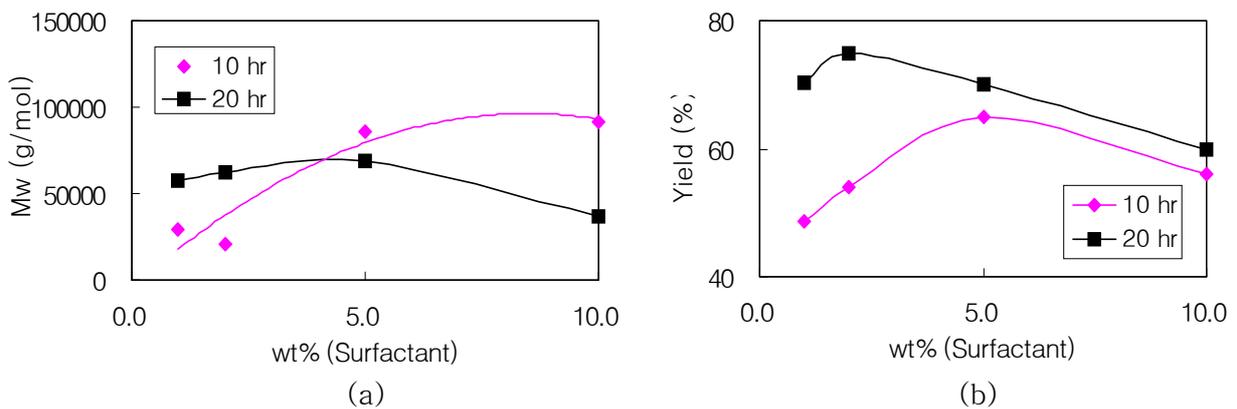


Figure 3. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon the Amount of Surfactant for 2 Different Reaction Time at 345 bar and 338.15 K.

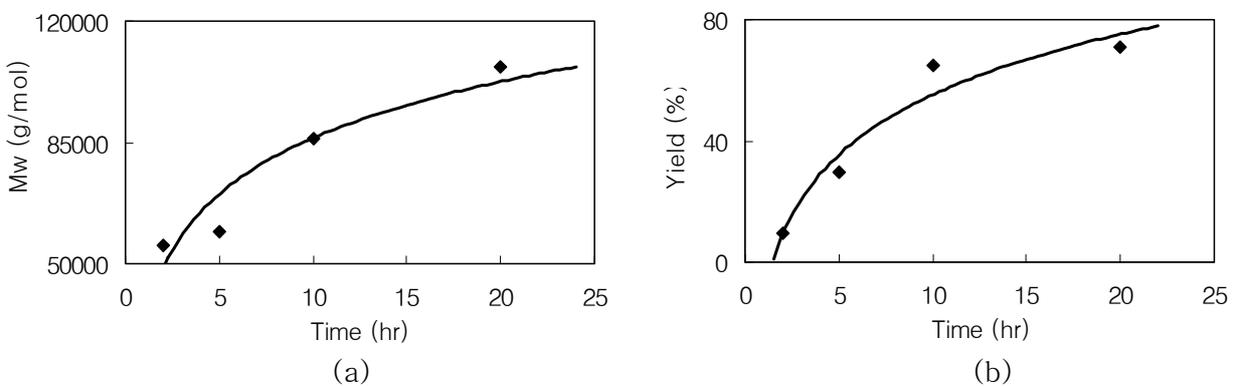


Figure 4. Variation of Molecular Weight (a) and Yield (b) of PVAc upon Reaction Time at 345 bar, 338.15 K.

Figure 4에서 보면 반응시간이 증가함에 따라 Mw 와 Yield 가 증가함을 알 수 있다. 10 hr 이하의 반응에서는 증가함의 폭이 크게 나타났지만 10 hr 이상의 반응에는 그 증가 폭이 작다는 것을 알 수 있다.

PVAc합성 실험data에서 부족한 부분들을 더 연구할 계획이고, 반응온도, 반응압력 및 반응시간에 대한 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. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz(Ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 17, pp.167-180 and p.188, John Wiley and Sons, N. Y., 1985.
2. K. Toyoshima in "Polyvinyl Alcohol" (C. A. Finch Ed.), pp.339-388, John Wiley and Sons, N. Y., 1973.
3. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", pp.3-9 and pp. 361-386, Marcel Dekker, N. Y., 1985.
4. M. Masuda in "Polyvinyl Alcohol-Development"(C. A. Finch Ed.) pp. 403-422, John Wiley and Sons, N. Y., 1991.
5. W. Cooper, F. R. Johnson, and G. Vauchan, *J. Polym. Sci.: Part A*, 1, 1509(1963). 6. K. Imai, T. Shiomi, N. Oda, and H. Otasuka, *J. Polym. Sci.: Part A:Polym. Chem.*, 24, 3225(1986).