

## 초임계이산화탄소를 이용한 폴리비닐아세테이트 합성

백상민, 노석균, 류원석<sup>†</sup>, 심재진\*

영남대학교 디스플레이화학공학부

<sup>†</sup>영남대학교 섬유패션학부

712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2006년 11월 29일 접수; 2006년 12월 12일 채택)

### Preparation of Poly(Vinyl Acetate) in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide

Sang-Min Paek, Seok-Kyun Noh, Won Seok Lyoo<sup>†</sup>, and Jae-Jin Shim\*

<sup>†</sup>School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University

School of Textiles, Yeungnam University

214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review November 29, 2006; Revision accepted December 12, 2006)

#### 요 약

초임계이산화탄소 내에서의 고분자중합은 생성된 고분자와 미반응물질의 분리가 용이하며, 유기용매나 물을 매체로 사용하는 기존의 고분자합성법에서와는 달리 무독성의 CO<sub>2</sub>를 사용함으로써 폐수나 공해를 발생시키지 않는 청정공정으로 주목받고 있다. 본 연구에서는 산업적으로 다양한 용도를 가지고 있는 폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol) 또는 PVA)의 제조에 필수적으로 요구되는 폴리비닐아세테이트(poly(vinyl acetate) 또는 PVAc)를 초임계이산화탄소를 용매로 사용하여 세계에서 두 번째로 합성하였다. Silicone계 고분자 계면활성제와 3 가지 개시제를 이용하여 338.15 K와 34.5 MPa에서 vinyl acetate의 분산중합을 실시하고, 개시제와 계면활성제의 함량변화 및 종류에 따라 생성되는 PVAc의 수율과 분자량 변화, 반응시간이 PVAc의 수율과 분자량에 미치는 영향을 알아보았다. 반응실험 결과로 얻어진 PVAc의 Mw는 60,000 ~ 140,000 g/mol, Mn은 30,000 ~ 70,000 g/mol이며, 수율은 10 ~ 80%를 기록하였다.

**주제어** : 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 초임계이산화탄소, 고분자중합

**Abstract**—Polymerization in supercritical carbon dioxide has been getting attention since it is easier to separate the remaining reactants from product polymer and since it is a cleaner process that produces neither wastewater nor air pollutants, compared to the conventional polymerization processes. In this study, poly(vinyl acetate) (PVAc) that is necessary in producing poly(vinyl alcohol) (PVA) with a lot of industrial applications was manufactured in the presence of supercritical carbon dioxide for the second time in the world. A poly(dimethylsiloxane)(PDMS)-derivative surfactant and three initiators were employed in the polymerization of vinyl acetate (VAc) at 338.15 K and 34.5 MPa. Investigation was carried out to find out the effect of the amounts and types of initiators and surfactants as well as the effect of reaction time on the yield and the molecular weight of PVAc. The weight average molecular weight (Mw) of PVAc was in the range of 60,000 ~ 140,000 g/mol, and the number average molecular weight was in the range of 30,000 ~ 70,000 g/mol. The yield of PVAc was spread over 10 ~ 80%, based on the amount of VAc monomer.

**Key words** : Poly(vinyl acetate), Poly(vinyl alcohol), Supercritical carbon dioxide, Polymerization

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjshim@yu.ac.kr

### 1. 서 론

PVA는 일반적으로 PVAc와 같은 비닐아세테이트 계열의 고분자를 비누화시켜 제조한다(Figure 1)[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 가지게 되어 도료 및 접착제로 사용되며, 특히 산업용 자재로서 콘크리트용 철근대체물질 및 석면대체용 고 탄성률 유기섬유 등에 널리 이용되고 있다[3].

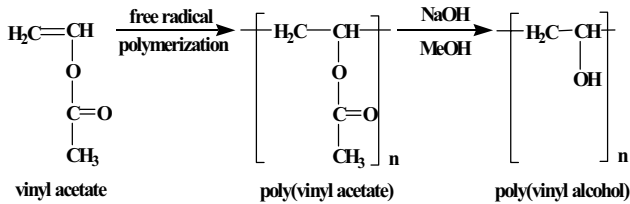


Figure 1. Polymerization reaction path of vinyl acetate to poly(vinyl acetate) and to poly(vinyl alcohol).

PVA의 단량체인 vinyl alcohol은 보통 호변이성질체(tautomer)인 acetaldehyde와 섞여 있으므로 vinyl alcohol을 acetaldehyde로부터 분리하여 농축하는 것은 거의 불가능하다. 따라서 PVA는 vinyl alcohol(VA)를 중합하여 만들지 않고 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 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 사슬전이(chain-transfer) 반응이 일어나 가지(branch)들이 만들어지기 때문에 분자의 선형성과 방사성이 우수한 고분자량의 PVA를 얻기가 어렵다는 문제점이 있다[4].

유기용매를 이용한 PVAc 중합에 대한 연구는 1950년대에 시작되어[5] 1960~70년대에는 활발히 진행되었으나[2,6] 1980년대에는 주춤하였다. 그러나 1990년대 중반 이후에는 유탁중합, 분산중합 등으로 확대되어 Lyoo et al.[1,4,7,8], Marten[2], Wu and Schork[9], Gomez-Cisneros et al.[10], Takuji et al.[11] 등에 의해 고분자량의 PVAc를 합성하고 이를 비누화시켜 고분자량의 PVA를 얻는 연구가 활발히 진행되어오고 있다. Friis et al.[6]은 개시제로서 KPS (potassium persulfate)를, 유화제로서 SDS (sodium dodecyl sulfate)를 사용하여 50°C에서 유탁중합을 실시하였으며, 전환율이 증가함에 따라 말단 이중결합에서의 반응에 의한 주 사슬의 성장 보다는 사슬전이에 의한 가지의 성장이 이루어지므로 분자량이 큰 PVA를 얻어내기가 어렵다는 것을 밝혀냈다. Lyoo and Ha[7]는 KPS와 SDS를 사용하여 중합도가 14,000~15,000의 PVAc

를 VAc의 유탁중합에 의해 합성하고, PVAc의 비누화에 의해 최대중합도가 3,600에 달하는 PVA를 제조하였다. 이들은 중합도에 관계없이 PVA의 중합온도가 감소함에 따라서 교대배열 정도와 결정용융점이 증가함을 발견하였다.

Lyoo et al.[1]은 40°C의 저온에서 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN)을 개시제로 사용하여 VAc의 현탁중합을 실시하여 수평균중합도가 8,000~15,000인 PVAc를 96.3%의 최대전환율로 합성하였다. Kim et al.[4]은 30°C의 저온에서 ADMVN을 개시제로 사용하여 VAc를 중합 반응시킨 결과 가지화도가 0.6인 PVAc를 얻었는데, 50°C에서 AIBN 개시제로 중합시킨 경우의 가지화도 1.1의 절반에 불과한 우수한 선형성을 보여주었다. Lyoo et al.[8]은 2004년에 azo형 개시제(V-50)와 계면활성제 SDS를 사용하여 VAc의 중합을 실시한 결과 앞의 결과와 유사한 정도의 PVAc를 얻었으며, KPS보다 V-50이 더 우수함을 보였다. Rindfleisch et al.[12]은 1999년에 PDMS형 계면활성제와 개시제 AIBN을 사용하여 초임계이산화탄소 내에서 분자량이 55,000~238,000인 PVAc를 7 ~ 89%의 수율로 합성하였다고 보고하였다.

고분자용액 중합시 사용하는 휘발성유기용매는 인체와 환경에 유해한 물질이므로 해가 없는 물을 사용하는 유탁중합에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 공정에서 나오는 물은 폐수가 되어 환경에 해를 미치기 때문에 많은 연구자들이 폐수를 발생시키지 않는 환경친화적인 반응매체인 초임계이산화탄소를 이용한 고분자합성반응에 관심을 갖기 시작하였다[13]. 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 반응매체를 product로부터 분리하기 용이하다. CO<sub>2</sub>는 다른 물질보다 임계점이 낮아(Tc= 31.1 °C, Pc= 73.8 bar) 상대적으로 보다 쉽게 초임계상태에 도달하며, 상온에서 가스이기 때문에 사용 후 쉽게 재순환하여 사용할 수 있다. 더구나 CO<sub>2</sub>는 값이 싸고 비폭발성이며, 무독성일 뿐만 아니라 친환경적인 유용한 중합매체로서 연구에 활용되고 있다[13,14]. 초임계CO<sub>2</sub>는 유리상 고분자를 가소화시키므로 중합을 촉진시킬 수 있으나, 중합된 고분자를 CO<sub>2</sub> 내에서 안정화시키려면 분산중합시 안정제(계면활성제)를 이용해야 한다[13].

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

### 2. 실험

#### 2.1 시약 및 재료

Aldrich사에서 구입한 단량체에는 수분과 반응억제제(inhibitor)가 들어 있으므로 VAc(순도 99%) 20 ml에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[15] 1.5 g을 가하여 수분을 제거한 후, alumina column을 통과시켜 반응억

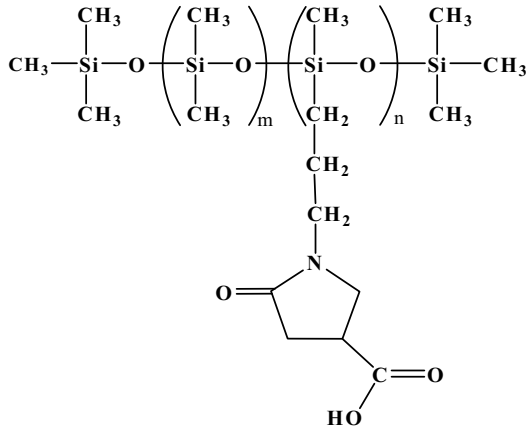


Figure 2. Structure of Monasil PCA surfactant.

제제를 제거하였다. 이 VAc를 질소로 30분 동안 purge 시켜 용존 산소를 제거한 후, vial에 담아 -2℃로 유지되는 냉동실에 보관하였다. 사용시에도 공기와의 접촉을 막기 위해 2 mL짜리 작은 주사기를 이용하여 반응에 필요한 양 만큼만을 채취하여 사용하였다. 개시제로는 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) 또는 potassium persulfate (KPS), 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50)를, 계면활성제로는 Monasil PCA (PDMS-g-pyrrolidone carboxylic acid)를 사용하였다(Figure 2). AIBN와 V-50은 (주)대정화금에서, KPS는 Aldrich사에서 구입하였으며, Monasil PCA는 Uniquima사로부터 제공받았다. AIBN은 메탄올을 이용하여 재결정시켜 불순물을 제거한 후 사용하였고, 나머지 시료는 구입한 상태 그대로 사용하였다. 초임계유체로 사용한 CO<sub>2</sub>는 (주)한국산업가스로부터 구입한 순도 99.995%짜리이며 더 이상의 정제과정은 거치지 않았다.

2.2 실험장치 및 실험방법

고분자중합을 위한 실험장치는 Figure 3와 4와 같다. 중합반응기로는 피스톤이 달린 variable-volume view cell을 사용하였다. 피스톤에는 한미상사로부터 구입한 두 개의 NBR O-ring이 설치되어 있어 앞방과 뒷방의 압력을 동일하게 유지하면서 피스톤이 자유롭게 이동할 수 있도록 되어 있다. Sapphire

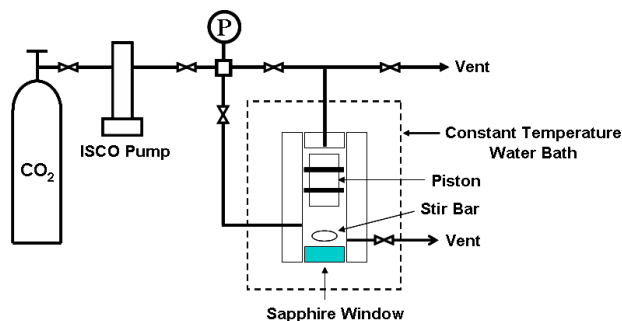


Figure 3. Schematic diagram of the supercritical fluid polymerization equipment.

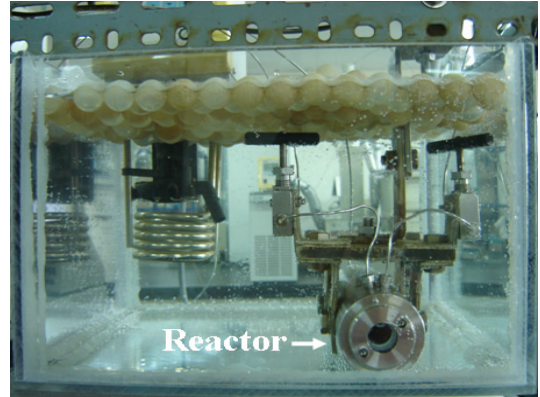


Figure 4. Photographs of the supercritical fluid polymerization equipment.

window에서의 고압가스 누출을 막기 위해 그 바깥쪽에는 Delrin O-ring을, 안쪽에는 TEFLON O-ring이 설치되어 있다. 반응이 일어나는 앞쪽 cell의 압력은 컴퓨터로 조절되는 자동주사기펌프(syringe pump) (ISCO Model 260D)를 사용하여 일정하게 유지할 수 있도록 되어 있다. 반응기는 LAUDA Immersion Thermostat Model B에 의해 ±0.1 K로 조절되는 항온수조에 설치되어 있다.

PVAc 고분자중합실험은 다음 순서로 진행하였다. 먼저 일정량의 개시제와 계면활성제를 cell에 넣은 후 sapphire window를 고정시킨다. 단량체인 VAc를 주사기를 이용하여 반응기에 주입한 다음, 밸브를 열어 정해진 양의 액체 CO<sub>2</sub>를 앞쪽 cell에 공급한다. 상온에서 약 20분 동안 자석교반기로 교반하여 반응기 내부에 있는 물질들을 CO<sub>2</sub>에 용해시킨 다음, 반응기를 항온수조에 넣고 반응기 내부를 자석교반기로 교반하면서 반응기 내부의 온도를 개시제가 잘 작용할 수 있는 338.15 K로 유지한다. 이 때 자동 syringe pump를 이용하여 뒤쪽 cell로 CO<sub>2</sub>를 공급함으로써 반응기 내의 압력을 34.5 MPa로 유지시키면서 반응시킨다. 반응압력으로서 34.5 MPa를 선택한 이유는 주어진 반응온도에서 가장 높은 계면활성제와 개시제의 용해도를 얻기 위한 것으로서, 이 압력은 사용하고 있는 압력계에 허용되는 최대압력에 해당한다. 338.15 K와 34.5 MPa의 이산화탄소는 초임계상태에 있게 되므로 단일 상을 형성한다.

일정시간 동안의 반응이 끝난 후 얼음수조(ice bath)에서 1시간 동안 급냉시켜 반응을 종결시킨다. 얼음수조를 치운 다음, 반응기 뒤쪽 cell의 CO<sub>2</sub>를 vent시켜 cell 내의 압력을 대기압으로 강하시킨다. 앞쪽 cell의 vent line에 있는 밸브를 열어 기상 물질들(CO<sub>2</sub>와 소량의 미반응 단량체)을 배출시킨다. 합성된 고분자는 액상 또는 고체상으로 존재하므로 sapphire window를 제거한 후 약주걱(spatula)을 이용하여 긁어내어 vial에 모으고, cell 벽면에 남아 있는 고분자 입자들은 아세톤으로 녹여서 비이커에 수집한다. Vial과 비이커에 모아진 고분자 시료들은 각각 24시간 방치하여 남아있는 단량체를 휘발시켜 제거한다. 두 가지 시료들의 무게를 측정된 후 둘을 섞은 시료에 대한 분자량을 측정한다.

### 2.3 분자량 분석

생성된 PVAc의 분자량은 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 측정하였다. GPC는 Waters 515 Pump와 Waters 2410 Differential Refractometer 및 Rheodyne 7725I Injector로 구성되어 있다. 사용한 컬럼은 Waters사의 Styragel HR5E이고, 분자량 분석을 위한 표준물질로서 Showadenko사의 polystyrene 표준시료 (중량평균분자량:  $M_w = 1310, 3370, 13900, 303000, 52400, 205000, 736000, 1190000, 2060000, 3850000$ )을 사용하였다. 분석할 시료는 tetrahydrofuran(THF)을 이용하여 용해시킨 후, PP disposable filter(PTFE membrane)를 이용하여 남아 있는 불순물 입자들을 걸러냈다. GPC 분석을 위해 고분자시료용액 100  $\mu$ l를 주입하였으며, GPC 분석조건으로서 컬럼온도는 상온으로, 담체(carrier)유매 유량은 1 ml/min으로 설정하였다. 실험과 분석을 포함한 실험오차는  $\pm 6\%$ 였다.

### 3. 결과 및 검토

초임계이산화탄소를 이용한 PVAc의 합성은 독일의 Rindfleisch et al.[12]에 의한 예비연구 이외에는 전 세계적으로 본 연구가 최초이다. Rindfleisch et al.은 1999년에 PDMS형 계면활성제와 개시제 AIBN을 사용하여 초임계이산화탄소 내에서 분자량이 55,000 ~ 238,000인 PVAc를 7 ~ 89%의 수율로 합성하였다. 그러나 그들이 발표한 것은 개시제의 종류와 양, 계면활성제의 종류와 양, 온도, 압력, 시간에 따른 변화를 측정하지 않은 4가지 반응 결과만을 발표한 예비연구 결과에 불과하므로 초임계유체 내에서의 본격적인 PVAc 합성연구는 본 연구가 세계 최초라고 할 수 있다. 그 동안 다른 많은 고분자들에 대해서 초임계유체를 이용한 합성 연구가 발표되어 왔으나 PVAc에 대한 연구는 전혀 진행되거나 발표되지 않았다. 아마도 초임계유체를 이용한 PVAc의 합성이 다른 고분자만큼 잘 안 되지 않았기 때문으로 추정한다. 본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서의 PVAc 합성시 개시제, 계면활성제 및 시간의 영향에 대하여 살펴보기로 한다.

#### 3.1 개시제의 영향

개시제는 활성라디칼(active radical)을 형성함으로써 중합의 초기단계에서 중요한 역할을 하고 있다. 문헌조사 결과, 기존의 방법으로 PVAc를 합성하기 위한 개시제로 AIBN[4], V-50 [10,11], KPS[8,9,16]를 사용한다는 것을 알게 되었으므로, 본 연구에서는 계면활성제를 단량체 양의 5%를 집어넣고, 개시제를 1% 가하여 338.15 K와 34.5 MPa에서 중합반응을 수행하여 보았다. AIBN을 사용한 실험에서는 고분자가 생성되었지만(분자량 59,000, 수율 29%), V-50과 KPS를 사용한 실험에서는 전혀 반응이 일어나지 않았다(Table 1). 특히 수용성인 V-50과 KPS를 이용하여 중합실험을 행한 경우에는 반응이 종결된 후에도 고체물질들이 그대로 액상에 남아 있는 것으로 보아 이 개시제들은 CO<sub>2</sub>에 잘 녹지 않는다는 것을 알 수 있었다. 즉, 친수성인 V-50이나 KPS 같은 개시제는 초임계CO<sub>2</sub>에서 녹

**Table 1. Effect of the type of initiator (1 wt%) on the polymerization of VAc with 5.0 wt% Monasil PCA surfactant at 338.15 K and 34.5 MPa for 5 hours**

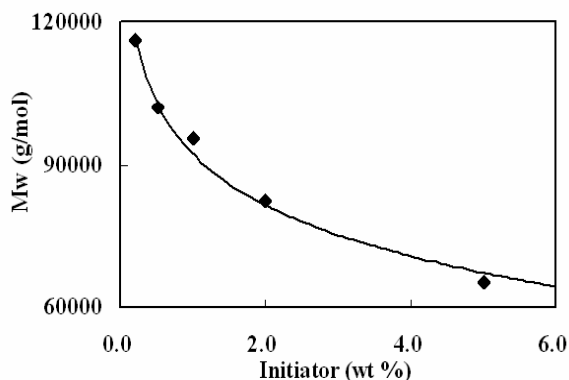
Initiator Type	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PI	Yield (%)	Reaction Progress
AIBN	59,100	30,900	1.91	29.5	Y
V-50	N/A	N/A	N/A	N/A	N
KPS	N/A	N/A	N/A	N/A	N

**Table 2. Effect of the amount of initiator on the polymerization of VAc with 5.0 wt% Monasil PCA surfactant at 338.15 K and 34.5 MPa for 10 hours**

Monomer (g)	Initiator (wt %)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PI	Yield (%)
2.01	0.2	116000	49800	2.33	14.3
2.05	0.5	102000	43400	2.35	45.1
2.02	1.0	95300	38300	2.49	59.7
2.03	2.0	82300	34600	2.38	64.9
2.06	5.0	65200	33300	1.96	72.2

지 않으므로 개시제의 역할을 하지 못한 반면, 초임계 CO<sub>2</sub>에서 용해되는 AIBN만은 개시제로서의 역할을 해 낸 것이라고 생각된다. 따라서 이후의 연구에서는 AIBN만을 이용하여 중합반응을 수행하였다.

개시제의 함량(단량체의 양에 대한 wt%)의 변화에 따른 Mw의 변화를 보면, Table 2와 Figure 5에서 볼 수 있듯이 계면활성제의 양이 단량체의 5.0 wt%, 온도 338.15 K, 압력 34.5 MPa에서 10시간 반응시킨 경우 개시제의 양이 증가함에 따라 생성된 PVAc의 분자량이 감소하였다. PVAc 분자량은 개시제



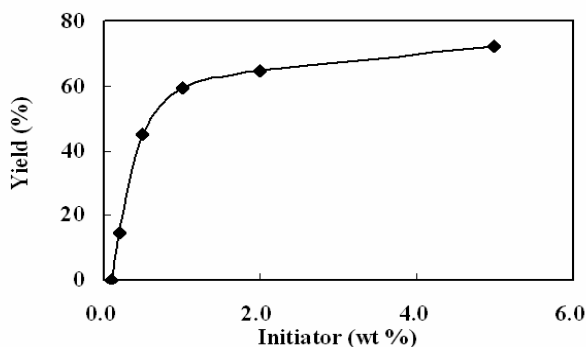
**Figure 5. Variation in the molecular weight of PVAc upon the amount of initiator in the polymerization of VAc with 5.0 wt% Monasil PCA surfactant at 338.15 K and 34.5 MPa for 10 hours.**

의 양이 0.2 wt%일 때 중량평균분자량 Mw는 116,000 g/mol (Mn은 49,800 g/mol)이었으나, 개시제의 양이 증가함에 따라 감소하여 2 wt%일 때에는 Mw가 82,000 g/mol (Mn은 33,300 g/mol)이 되었으며, 그 이후에는 감소율이 크게 둔화되었다. 고분자의 분자량 분포도를 나타내는 polydispersity index (PI)는 개시제의 양이 0.2에서 5.0 wt%으로 증가할 때 2.33에서 1.96으로 감소하였다. 이러한 분자량과 PI에서의 변화는 개시제의 함량이 많을수록 더 많은 라디칼이 생성되어 중합에 참여하는 라디칼의 수가 증가하므로, 긴 선형 고분자를 생성하지 못하고 길이가 짧은 고분자를 다량 생성하기 때문이다. 즉, 개시제의 함량이 적으면 반응에 필요한 라디칼의 수가 줄어들어 반응시작단계에서는 반응속도가 느리지만 활동하고 있는 사슬에서의 반응이 계속되어 분자량이 큰 고분자가 만들어지기 때문이다. 따라서 0.5 ~ 1.0 wt% (단량체에 대하여)의 개시제의 양이 수율과 고 분자량을 만족하는 가장 적당한 분율이라고 볼 수 있다.

Figure 6에서 보면 온도 338.15 K, 압력 34.5 MPa에서 10 시간 반응시켰을 때 개시제의 양이 증가함에 따라 PVAc의 수율이 증가하였다. 개시제의 양이 0.1 wt%일 때에는 PVAc 중합체가 거의 형성되지 않았으나, 그 이후로는 개시제의 양이 증가함에 따라 수율이 60%까지 급격히 증가하는 경향을 보였다. 그러나 개시제의 양을 1.0 wt%에서 5.0 wt%로 증가시키니 그 증가 거동이 크게 둔화되어 72% 까지 서서히 증가하는 경향이 나타났다. 한편, 여기에는 보이지 않았으나 개시제의 양을 10 wt%로 하고 20 시간 반응시킨 실험에서는 수율이 93%까지 나왔다. 위에서 논한 바와 같이 개시제의 양이 증가하면 반응에 참여하는 라디칼의 수가 증가하게 되어 작은 분자량을 갖는 고분자들이 많이 생성되므로 각 분자의 분자량은 작아지나, 활동하고 있는 라디칼의 수가 많아서 수율이 증가하기 때문이다.

### 3.2 계면활성제의 영향

본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서의 입자들의 합체를 막아주고 입자모양을 구형으로 만들어 주는 안정제(계면활성제)인 silicone계 Monasil PCA를 사용하여 PVAc를 합성하였으



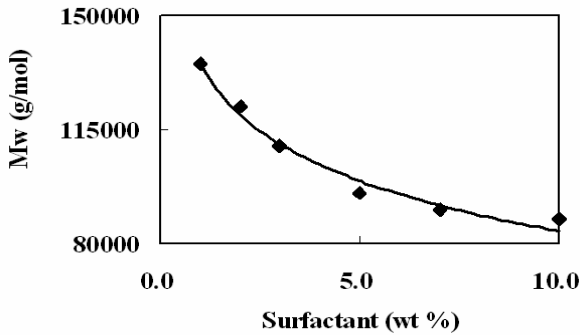
**Figure 6.** Variation in the yield of PVAc upon the amount of initiator(AIBN) in the polymerization of VAc with 5.0 wt% Monasil PCA surfactant at 338.15 K and 34.5 MPa for 10 hours.

며, 이 계면활성제의 양이 생성되는 고분자의 분자량과 수율에 미치는 영향을 측정하였다. 이를 위하여 1.0 wt%의 AIBN 개시제를 이용하여 338.15 K, 34.5 MPa에서 계면활성제의 함량(단량체 양에 대한 wt%)을 변화시켜가면서 10시간 동안 반응시켜 보았다. 분산중합에서 계면활성제의 역할은 생성된 고분자 입자들의 응집을 줄여 구형입자가 형성되도록 하는 것이지만, 본 연구에서 합성된 PVAc는 gel 형이므로 그 영향을 구체적으로 확인할 수가 없었다. Shim et al.[14]의 연구에서는 gel형 고분자인 poly(2-ethylhexyl acrylate)를 합성할 때 계면활성제를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 분자량도 크고 yield도 큼을 보여주었다. 초임계유체 내에서는 고분자의 용해도가 작으므로 계면활성제가 없을 때에는 고분자가 일정 크기 이상으로 성장하면 모두 침강하여 반응기 바닥에 고이는 반면, 계면활성제가 있는 경우에는 초임계유체내에 입자 표면에 계면활성제가 부착되어 고분자 입자들이 초임계유체 내에서 안정하게 떠 있을 수 있기 때문이다. 이 때 단량체는 이산화탄소에 녹아 있는 상태이므로 계면활성제가 없는 반응의 경우에는 바닥에 고여 있는 고분자용액 속으로 단량체가 스며들어야 반응이 진행될 수 있으므로 무수히 많은 작은 입자들이 초임계유체에 안정하게 떠 있는 경우에 비해 단량체의 확산속도가 매우 작아 반응속도가 떨어지므로 분자량과 수율이 떨어질 것으로 예상할 수 있다.

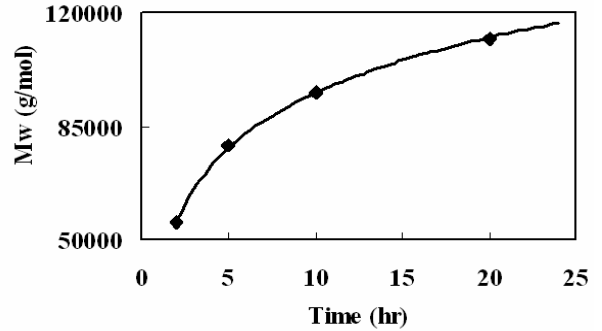
그런데 Table 3과 Figure 7에서는 개시제의 양을 1.0 wt%로 고정하고 계면활성제의 양을 1.0에서 10.0 wt%로 증가시키면서 10시간 반응시켰을 때 중량평균분자량(Mw)은 135,000에서 87,000 g/mol로 오히려 35% 정도 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이때 수평균분자량(Mn)은 69,000에서 48,000으로 감소하였다. 이러한 분자량의 감소에 대하여 polydispersity index (PI) 1.94에서 2.25로 증가하다가 1.82로 감소하는 경향을 보여주었다. Lyoo et al.[8]는 계면활성제인 SDS의 수중에서의 농도가 증가함에 따라 중합도가 처음에는 약간 증가하다가 감소함을 보여주었다. 계면활성제의 양이 증가하면, 고분자 입자의 크기가 감소하여 입자내로의 단량체 확산이 빨리 일어나 분자량이 증가하지 않으며, 오히려 반대로 입자의 크기가 증가하거나 또는 입자의 표면에 좀 더 많은 계면활성제가 입혀져서 단량체의 확산에 방해가 되기 때문이 아닌가 생각된다. PVAc는 gel 형 고분

**Table 3.** Effect of the amount of surfactant (Monasil PCA) on the polymerization of VAc with 1.0 wt% AIBN initiator at 338.15 K and 34.5 MPa for 10 hours

Monomer (g)	Surfactant (wt %)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PI	Yield (%)
2.00	1.0	135000	69500	1.94	38.7
2.04	2.0	122000	56000	2.18	44.1
2.03	3.0	110000	54200	2.06	55.6
2.02	5.0	95300	42400	2.25	59.7
2.05	7.0	90200	47400	1.90	61.5
2.00	10.0	87300	47900	1.82	67.0



**Figure 7.** Variation in the molecular weight of PVAc upon the amount of surfactant in the polymerization of VAc with 1.0 wt% AIBN at 338.15 K and 34.5 MPa for 10 hours.



**Figure 9.** Variation in the molecular weight of PVAc upon the reaction time for polymerization with 1.0 wt% AIBN and with or without surfactant at 34.5 MPa and 338.15 K.

자이므로 고분자입자의 크기를 볼 수가 없었다. 아마도 물에 분산시켜 포집하였더라면 볼 수 있었을 것이나 본 연구에서는 단지 분자량과 수율의 변화만을 살펴보았기 때문에 연구결과를 해석하는데 한계가 있었다.

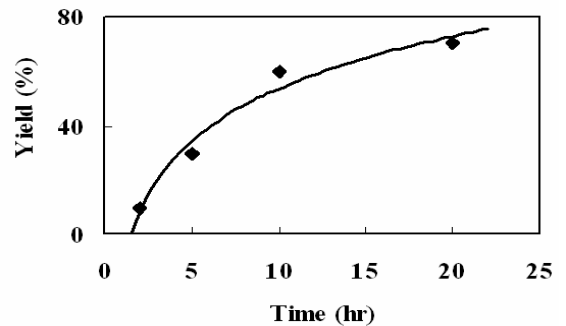
개시제의 양이 1.0wt%로 고정된 가운데 계면활성제의 양을 증가시켜가면서 실험하였을 때의 PVAc의 수율 변화는, Figure 8을 보면 알 수 있듯이, 계면활성제의 양이 1.0에서 10.0 wt%로 10배 증가함에 따라 수율은 39에서 67%로 약 2배가량 증가함을 보였다. 계면활성제의 양이 증가하면서 고분자 입자의 크기가 감소하여 - 입자 당 계면활성제의 양이 증가하더라도 단량체의 확산이 방해받지 않더라도 - 고분자 입자의 수가 더 많이 생겼으므로 전체적인 수율은 향상되었을 것으로 추정할 수 있다. 이에 관한 구체적인 증거는 후속 연구를 통하여 확보할 예정이다.

### 3.3 반응시간의 영향

개시제를 1.0 wt%, 계면활성제를 5.0 wt%를 사용한 경우에 대하여 온도 338.15 K, 압력 34.5 MPa에서 반응시간을 2 ~ 20시간으로 변화시켜가면서 중합반응실험을 하였다. PVAc의 분자량(Mw)은 Table 4와 Figure 9에서 보는 것과 같이 반응시간이 증가할수록 분자량은 55,000~112,000 g/mol로 2배 이상 증가한 것으로 나타났다. 이때 Mn은 31,000에서 51,000으로 60% 정도 증가하였으며, PI는 1.8에서 2.2로 상승하였다.

**Table 4.** Effect of reaction time on the polymerization of VAc with 1.0 wt% AIBN initiator and 5.0 wt% surfactant (Monasil PCA) at 338.15 K and 34.5 MPa

Monomer (g)	Time (hr)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PI	Yield (%)
1.99	2	55200	31100	1.77	9.70
2.00	5	79200	40900	1.94	29.51
2.02	10	95300	46300	2.06	59.65
2.05	20	112000	50500	2.22	70.72



**Figure 10.** Variation of yield of PVAc upon the reaction time in the polymerization of VAc with 1.0 wt% AIBN and with or without surfactant at 34.5 MPa and 338.15 K.

반응시간이 늘어나면 같은 사슬에서의 중합반응 횟수가 증가하게 되므로 분자량이 늘어나는 것은 쉽게 예상할 수 있다.

Table 4와 Figure 10에서 보는 바와 같이 반응시간이 2에서 20시간으로 10배 증가함에 따라 PVAc의 수율도 10에서 70%로 대폭 증가하였다. 비례적으로 증가하지는 않았지만 반응시간이 증가하면 단량체가 그만큼 더 오래 반응하므로 수율이 증가하는 것도 당연한 결과이다. 후속 연구에서는 여러 가지 반응온도에 대하여 시간과 yield의 상관관계를 측정하여 PVAc 합성반응에 대한 반응속도를 측정할 예정이다.

## 4. 결 론

개시제의 종류에 따른 결과는 사용한 개시제 중에서 CO<sub>2</sub>에 용해될 수 있는 AIBN만이 실험에서 개시제의 역할을 한 것으로 나타났다. 고분자의 Mw는 반응물 중 AIBN의 함량이 증가함에 따라 감소하였으나 PVAc 수율은 증가하였다. 이는 동시에 반응하는 라디칼의 수가 증가하면 고분자 사슬의 길이가 감소하여 분자량이 감소하나 전체적인 반응진행은 증진되기 때문이다. 따라서 0.5 ~ 1.0 wt%(단량체에 대하여)의 개시제의 양이 고

분자량과 고 수율을 만족시키기 위한 적당한 양이고 할 수 있다. 계면활성제(Monasil PCA)의 양이 증가할수록 Mw는 작아지고 PVAc 수율은 증가하는 경향이 나타났다. 그러나 반응시간이 길어질수록 Mw와 PVAc 수율은 모두 증가하는 것으로 나타났다.

PVAc의 유탁중합은 널리 연구되어 왔으나 초임계이산화탄소에서의 합성은 1999년 Rindfleisch et al.의 예비연구 이후에는 전혀 진행되지 않았으므로, 본 연구가 초임계유체내에서의 최초의 본격적인 PVAc 합성연구이다. 본 연구의 결과는 환경친화적인 방법에 의한 PVAc 및 PVA의 합성공정 개발을 위한 기초연구로서 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대한다. 앞으로 후속 연구를 통하여 온도, 압력에 따른 반응성 변화를 살펴 볼 예정이다.

## 감 사

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. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953, pp. 106-161.
6. Friis, N., Goosney, D., Wright, and J. D., Hamielec, A., "Molecular Weight and Branching Development in Vinyl Acetate Emulsion Polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**(4), 1247-1259 (1974).
7. Lyoo, W. S., and Ha, W. S., "Synthesis of High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol)," *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(2), 156-165 (1996).
8. Lyoo, W. S., Kwak, J. W., Choi, K. H., Noh, S. K., "Preparation of High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) with High Yield by Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) Dihydrochloride," *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 2356-2362 (2004).
9. Wu, X. Q., and Schork, F. J., "Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Nonionic and Anionic Surfactants," *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 1691-1699 (2001).
10. Gomez-Cisneros, M., Trevino, M. E., Peralta, R. D., Rabelero, M., Mendizabal, E., Puig, J. E., Cesteros, C., and Lopez, R. G., "Surfactant Concentration Effects on the Microemulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *Polym.* **46**, 2900-2907 (2005).
11. Takuji, O., Kenji, K., Atsushi, S. and Naoto, I., "Dispersion Polymerization of Vinyl Acetate in a Mixture of Ethanol and Water," *Polym. Int.* **54**, 143-148 (2005).
12. Rindfleisch, F., Becker, R., and Hergeth, W.-D., "Vinyl Acetate Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide," *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80**, 518-519 (1999).
13. Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., and DeSimone, J. M., "Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Rev.*, **99**, 543-563 (1999).
14. 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).
15. Beuermann, S., Buback, M., and Nelke, D., "Pressure Dependence of the Propagation Rate Coefficient  $k_p$  for Vinyl Acetate Polymerizations in Bulk and in Solution of Fluid  $\text{CO}_2$ ," *Macromolecules*, **34**(19), 6637-6640 (2001).
16. Russum, J. P., Barbre, N. D., Jones, C. W., Schork, F. J., "Mini-emulsion Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Vinyl Acetate," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2188-2192 (2005).