

초임계이산화탄소를 이용한 폴리비닐아세테이트의 합성과 그로부터 폴리비닐알코올의 제조

최우혁, 팜쿠양롱, 심재진*

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2010년 2월 26일 접수 2010년 6월 27일 수정본 접수 2010년 6월 28일 채택)

Synthesis of Poly(vinyl acetate) Using Supercritical Carbon Dioxide and Subsequent Preparation of Poly(vinyl alcohol)

Woo-Hyuk Choe, Quang Long Pham, and Jae-Jin Shim*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review February 26, 2010; Revision received June 27, 2010; Accepted June 28, 2010)

요 약

본 연구에서는 여러 가지 친환경적인 장점을 가지고 있는 초임계이산화탄소를 이용하여 비닐아세테이트(vinyl acetate, VAc)를 분산중합하였다. 일반적인 유화중합에서보다 더 큰 분자량의 폴리비닐아세테이트(poly(vinyl acetate), PVAc)를 더 높은 수율로 생성시키고자 온도를 333.15 ~ 343.15 K, 압력을 20 ~ 40 MPa, 개시제를 0.5 ~ 5%, 실리콘계 안정제를 1 ~ 10%, 반응시간을 2 ~ 50 시간으로 변화시켜 가면서 초임계이산화탄소 내에서 VAc를 반응시킨 후 생성되는 PVAc의 수율과 분자량 변화를 알아보았다. 그리고 최종 목표물인 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol, PVA))을 PVAc로부터 합성하기 위해 비누화를 시키고 비누화 조건이 PVA의 분자량에 미치는 영향을 검토하였다.

주제어 : 초임계이산화탄소, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 분산중합, 안정제, 비누화

Abstract : Vinyl acetate(VAc) was dispersion-polymerized using supercritical carbon dioxide that has many environmental advantages. To get poly(vinyl acetate) (PVAc) of larger molecular weights from conventional emulsion polymerization, VAc was polymerized at temperatures between 333.15 and 343.15 K and pressures between 20 and 40 MPa with initiator (0.5 ~ 5% of monomer) and silicone-based stabilizer (1 ~ 10% of monomer) for 2 ~ 50 hr. The resulting PVAc was analyzed to see the variations in the yield and the molecular weight. The final product of this research, PVA (poly(vinyl alcohol)), was prepared from PVAc by saponification. The effect of saponification conditions on the yield and the molecular weight of polymer were also studied.

Keywords : Supercritical carbon dioxide, Poly(vinyl acetate), Poly(vinyl alcohol), Dispersion polymerization, Stabilizer, Saponification

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jjshim@yu.ac.kr

1. 서론

PVA는 PVAc와 같은 비닐아세테이트 계열 고분자를 비누화시켜 제조하는 히드록시기가 함유된 선형 결정성 고분자이다. 높은 극한강도와 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 소재로서 콘크리트용 철근대체물질 및 석면대체용 고탄성률 유기섬유를 비롯한 많은 곳에 이용되고 있다 [1-3].

PVA수지 제조에 있어서 단량체로 생각할 수 있는 비닐알코올(vinyl alcohol, VA)은 호변이성질체(tautomer)인 아세트알데히드와 분리하여 농축하는 것이 불가능하므로 보통 VAc, 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. VAc는 값이 싸고 비누화가 용이하여 가장 범용적으로 사용되고 있으나, 높은 중합열로 인한 급속한 연쇄이동반응에 기인하는 가지생성(branching)반응 때문에 분자의 선형성과 방사성이 우수한 고분자량의 PVA를 얻기가 어렵다는 문제점이 있다[4]. 현재 고성능의 PVA를 얻기 위한 연구가 활발히 진행 중이며, 그 중간체인 PVAc를 비누화시켜 고분자량의 PVA를 얻는 연구도 진행 중에 있다[1-8].

1950년에서 2000년 사이에는 유기용매를 이용한 PVAc 중합에 대한 다양한 연구논문이 발표되었다. 특히 1960 ~ 1970년대에는 많은 논문이 발표되었지만, 1980년대 이후로는 연구가 주춤한 상태이다. 단지, 1990년대 중반 이후에는 매우 큰 고분자 PVA를 얻기 위한 연구가 Lyoo et al.[7,9]에 의해 이루어지고 있다. 일반적인 중합법에 의한 PVAc로부터는 얻어 낼 수 없는 교대배열(syndiotactic) 고분자 PVA를 제조하기 위해서는 중합방법의 개선이 필요하다. 그 방법으로 Friis et al.[10]은 개시제로 potassium persulfate (KPS)를, 유화제로 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 사용하여 에멀전중합을 실시하였다. 이 연구에서는 중합도와 중합속도가 동시에 상승되었고, 에멀전중합하였을 때에 용액중합보다 상대적으로 큰 분자량을 얻었으며, PVAc로의 전환율이 증가함에 따라 가치가 늘어나고 말단 이중결합의 중합에 기인한 가지들보다 고분자로의 연쇄이동에 기인한 가지가 우세하게 생성됨이 확인되었다. 하지만 VAc는 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 성장반응속도와 에멀전중합계에서의 높은 중합반응속도에 의한 가지생성반응 때문에 고분자량의 PVA를 효과적으로 얻어내기가 어렵다는 단점이 있다[9,11].

최근 화학산업에서는 인체와 환경에 유해한 휘발성 유기용매나 chlorofluorocarbon (CFC)의 사용을 금지시키고 있다. 또한 대체용매로서 물을 사용하는 경우에는 많은 양의 유해한 수용성 폐수가 나오게 된다. 그러나 초임계이산화탄소를 사용하는 공정

에서는 폐수가 나오지 않으므로 종래의 용매보다 환경친화적이며, 천연적으로 다량 존재하며, 공업적으로도 암모니아와 수소생산 공정, 에탄올 공장, 화력발전소 등에서 부산물로서 많이 생산된다. 이산화탄소(CO₂)는 쉽게 임계조건(Tc= 304.25 K, Pc= 7.38 MPa)에 도달하게 되므로 용매로 사용 후 재순환시킴으로써 지구온난화효과(greenhouse effect)를 피할 수 있다.

초임계이산화탄소는 기체와 유사한 큰 확산도를 가지므로 반응속도가 크고, 밀도가 액체와 유사하지만 온도와 압력에 따라 조정 가능하므로 용해도를 쉽게 조절할 수 있다. 아울러 값싸고, 비폭발성이며, 무독성인 CO₂는 광범위한 중합반응에서 용매로 사용할 수 있다[12]. 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. 그러나 CO₂ 내에서 분산중합을 수행하기 위해서는 생성되는 고분자입자들을 안정화시킬 수 있는 안정제를 사용해야 한다.

한편 초임계이산화탄소를 이용하여 PVAc를 제조하는 연구는 1998년 Canelas et al.[13]과 Rindfleisch et al.[14]이 시작하였으나 뚜렷한 결과를 보이지는 못하였다. Park and Shim [15]은 초임계이산화탄소를 이용한 methacrylate의 분산중합을 하였으며, Baek et al.[16]은 초임계이산화탄소 내에서의 PVAc 합성에 대한 기초 연구를 실시하였다. 본 연구에서는 용액중합이나 에멀전중합계에서 나타나는 단점을 보완하여 큰 분자량을 가지는 PVAc를 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합에 의해 생성시키고, 이 PVAc로부터 고분자량의 PVA를 합성하고자 한다. Baek et al.[16]의 연구에서 하지 못한 조건 하에서의 반응을 추가함으로써 개시제와 안정제의 함량 변화, 종류 및 반응시간이 PVAc의 수율과 분자량에 미치는 영향을 포괄적으로 알아보고자 한다. 아울러 PVAc를 비누화시켜서 PVA를 얻는 실험을 통하여 PVAc의 비누화도, 가지화도와 함께 분자량의 변화를 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

Aldrich사에서 구입한 순도 99%의 VAc 20 ml를 vial에 넣고 K₂CO₃ 1.5 g을 가하여 수분을 제거한 다음[19] alumina column을 통과시켜 반응억제제(inhibitor)를 제거하였다. 이 VAc를 30분 동안 질소로 bubbling 시켜 용존산소를 제거시킨 후 autosampler cap이 장착된 vial에 담아 냉동실(258.15 K)에 보관하였고, 공기와의 접촉을 최소화하기 위해 syringe를 이용하여 필요한 양만큼씩만 채취하여 반응에 사용하였다.

개시제로는 (주)대정화학에서 구입한 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 사용하였으며, 안정제로는 Uniquima사에서 제공받은 Monasil PCA (PDMS-g-pyrrolidone carboxylic acid)를 사용하였다. AIBN은 메탄올을 이용하여 재결정시켜 불순물을 제거한 후 사용하였고, 나머지 시료는 별도의 정제 없이 사용하였

다. CO₂는 한국산업가스로부터 순도 99.995%짜리를 구입하여 사용하였다. PVAc 비누화 반응 시 용매로 사용한 메탄올과 점도 측정 시 사용한 dimethyl sulfoxide (DMSO) 및 benzene 은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 실험 방법

VAc중합실험장치로는 피스톤이 달린 variable-volume view cell을 사용하였다[16]. 먼저 개시제와 안정제를 밀폐된 cell에 채운 후, 단량체인 VAc를 주입하고(CO₂의 20 wt%), 일정량의 액체 CO₂를 cell에 공급했다. Cell의 압력은 ISCO Model 260D Automatic Syringe Pump를 사용하여 일정하게 유지하면서 반응기 내부를 30분 동안 자석교반기로 교반하여 혼합하였다. 이어서 반응기를 항온수조에 넣고 다시 자석교반기로 교반하면서 반응기 내부의 온도를 일정한 반응온도로 유지하였다. 일정시간이 지난 후 ice bath에서 급냉시켜 반응을 종결시키고 감압시킨 후, 반응기 내부의 모든 고분자입자 sample을 채취하여 vial에 모았다 (상세한 절차는 Baek et al.[16] 참조). 모든 실험은 2~3회 반복하여 평균값을 취하였고 수율과 분자량의 실험오차는 모두 5% 안에 들었다.

합성한 PVAc를 비누화시켜 PVA를 얻었다. 먼저 PVAc 1 g을 메탄올 50 ml에 녹인 용액을 268.15 K로 낮춘 후, 교반하면서 40% NaOH 수용액 1.25 ml를 천천히 떨어뜨리고 5시간 더 교반시킨 다음, 얻은 생성물을 여과지를 통하여 여과시켰다. 이 여과된 고분자를 메탄올로 세척하여 sodium acetate를 제거한 후, 323.15 K의 진공건조기에서 건조하여 PVA를 얻었다. PVAc와 PVA의 분자량은 Ubbelohde점도계를 이용하여 측정된 intrinsic viscosity로부터 계산하였다. PVAc와 PVA의 점도 측정시 benzene과 DMSO를 각각의 용매로 사용하였다.

2.3. 분석

생성된 PVAc의 분자량은 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 측정하였다. GPC는 Waters 515 Pump와 Waters 2410 Differential Refractometer 및 Rheodyne 7725 I injector로 구성되어 있다. Waters사의 Styragel HR4E와 Styragel HR5E의 두 개의 column을 사용하였고, 분자량 분석을 위한 표준물질로서 Showadenko사의 Standard Polystyrene (M_w = 1310, 3370, 13900, 303000, 52400, 205000, 736000, 1190000, 2060000, 3850000)을 사용하였다. 분석 sample은 tetrahydrofuran (THF)를 이용하여 용해시킨 후, PP disposable filter (PTFE membrane)를 이용하여 남아 있는 불순물 입자들을 걸러냈다. Carrier의 유량은 1 ml/min로, column온도는 상온으로 맞추어 정상상태로 만들고 이 용액 100 μl를 GPC injector에 주입하여 분자량을 측정하였다.

PVA는 THF에 녹지 않으므로 GPC에 의해 분석할 수가 없다. 따라서 점도계를 사용하여 고유점도(intrinsic viscosity)를 측정하였으며, 이 점도로부터 수평균 분자량을 구하였다. PVA와 비교하기 위해 PVAc의 분자량도 점도계를 이용하여 다시 구하였다. 합성한 PVAc를 0.5 dl/g 농도로 벤젠에 용해시켜 용액을 만든 후, 이를 0.2 ~ 0.5 dl/g의 농도로 변화시켜가면서 점도

계를 사용하여 303.15 K로 유지되는 항온조 내에서 환원점도를 측정하였으며, 이를 농도 0%로 외삽하여 고유점도 $[\eta]$ 를 구했다. Nakajima and Sakurada[17]에 의해 제안된 Mark-Houwink식 (식(1))를 이용하여 PVA의 고유점도로부터수평균 중합도 P_n 을 구하였다.

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.6} \quad (1)$$

PVA의 경우에는 PVA를 DMSO에 녹여 303.15 K에서 고유점도를 측정 후 Naito [18]가 보고한 아래의 Mark-Houwink식 (식(2))에 의해 수평균중합도 P_n 을 구하였다.

$$[\eta] = 3.79 \times 10^{-3} [P_n]^{0.84} \quad (2)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 개시제의 영향

개시제는 반응초기 단계에 활성 radical을 형성하여 반응성이 없는 반응물을 활성 radical로 만듦으로써 중합반응을 일으키게 한다. 여러 가지 개시제가 있으나 KPS나 V-50 등은 초임계이산화탄소에 용해되지 않는 것을 지난 연구에서 확인하였으므로[16] 본 연구에서는 AIBN만을 사용하였다. 개시제의 양은 중합반응에 직접적인 영향을 미칠 것이므로 그 영향을 검토하여 보기 위해 개시제 양(단량체의 양에 대한 wt%)의 양을 변화시켜가면서 반응시키고 이에 따른 분자량과 수율의 변화를 Figure 1에 나타냈다. 모든 반응에서 안정제의 양은 단량체의 5.0 wt%, 압력은 34.5 MPa, 반응온도는 343.15 K, 반응시간은 10시간으로 고정하였다. 개시제의 양이 증가함에 따라 생성된 PVAc의 분자량은 감소하였다. 개시제가 0.5%일 때 분자량이 150,000 g/mol이었으나 1%에서는 95,000 g/mol로 급격히 감소하는 경향을 보였다. Baek et al.[16]도 338.15 K에서 반응온도가 증가함에 따라 분자량이 감소함을 보였으나 본 연구의

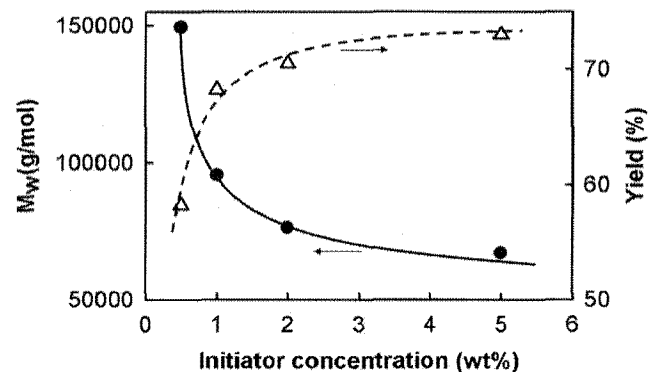


Figure 1. Variations of the molecular weight and yield of PVAc with the amount of initiator (AIBN) in the polymerization of VAc, while all the other variables were fixed at 5.0 wt% stabilizer (Monasil PCA), 34.5 MPa, 343.15 K, and 10 hr. The lines are the best fit to the data.

343.15 K 반응에서는 초기 분자량 감소 속도가 훨씬 더 빨랐다. 이는 반응온도가 더 높으면 더 많은 라디칼이 한꺼번에 생기지만 개시제가 소량일 경우 종결반응(termination reaction)으로 라디칼 수가 많이 줄어들어 분자량이 큰 고분자가 생성되기 때문으로 생각된다. 두 온도 모두에서 개시제가 2% 이상일 때에는 온도에 따른 영향이 두드러지지 않는 것으로 나타났는데, 이는 종결되는 라디칼이 있더라도 아직 남아 있는 미반응 개시제가 분해되어 라디칼 농도를 채워주기 때문으로 판단된다.

개시제의 양에 따른 PVAc의 수율의 변화는 개시제의 양이 0.5 wt%일 때까지는 수율이 58%로 급격하게 증가하다가 그 이후로는 증가폭이 대폭 둔화되어 5%에서 수율이 73%에 머무는 경향을 보여 주고 있다 (Figure 1). Baek et al.[16]도 338.15 K에서 유사한 결과를 보여 주었으나 그 증가속도는 훨씬 작았다. 즉, 개시제 0.2%에서 수율이 14%, 개시제 0.5%에서 45%로 큰 폭으로 증가하였으나, 개시제 1%에서는 60%로, 개시제 2%에서는 65%, 개시제 5%에서는 72%로서 개시제가 1% 이상에서는 소폭 증가하는데 그쳤다. 이것은 개시제가 0.5% 이하일 때에는 개시제의 양이 적어서 라디칼의 숫자가 개시제의 양에 밀접히, 거의 비례 관계에 있게 되나, 1.0% 이상이 되면 라디칼의 공급이 개시제의 양에 비례하지 않게 되기 때문이라고 볼 수 있다. 이것은 분자량의 감소와 반대의 현상으로서 반응기 내의 라디칼의 농도가 단지 소량만 증가하기 때문이다.

3.2. 반응압력의 영향

PVAc 합성반응에서 안정제(Monasil PCA) 5.0 wt%, 개시제(AIBN) 1 wt%를 가하고 10 hr 반응시켰을 때 압력과 온도에 따라서 분자량과 수율의 변화를 측정된 결과를 Figures 2~3에 나타냈다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 같은 압력이 증가함에 따라 PVAc의 분자량과 수율이 모두 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 압력이 증가함에 따라 초임계유체 내에서 고분자 입자의 안정성이 증가하기 때문으로 생각된다. 초임계이산화탄소 내에서 안정제로 사용하는 고분자는 양쪽성을 가지고 있어서 한 쪽은 친이산화탄소성(CO₂-philic) 그룹으로 다른 쪽은 고분자에 친화적인 lipophilic(또는 CO₂-phobic) 그룹으로 구성되어 있다. 초임계유체에서 압력이 증가하면 밀도가 커지게 되고 용질의 용해도와 CO₂-philic 고분자로 된 안정제의 안정성이 증가하여 고분자입자의 안정성이 커지게 된다. 즉, CO₂-philic 그룹 내의 고분자의 chain은 압력이 높아짐에 따라 용해도가 커져서 CO₂ 내로 더 잘 뺏어서 좀 더 잘 떠 있게 된다. 반면에 압력이 떨어지면 밀도가 작아지고 안정제의 CO₂-philic 그룹의 용해도가 감소하여 점점 고분자입자 표면으로 수축하게 된다. 안정제의 CO₂-philic 그룹이 수축된 고분자 입자들은 불안정해져서 중력에 의해 가라앉게 되며, 그 경로 중에 다른 입자를 만나게 되면 쉽게 응집되어 침강이 촉진된다[19]. 바닥으로 가라앉은 고분자들은 고분자층을 형성하며, 상부의 초임계이산화탄소 층과 상분리가 일어나게 된다. 따라서 안정제는 초임계이산화탄소 내에서 압력의 영향을 크게 받게 된다. CO₂-philic group이 없는 안정제를 사용한 실험에서는 입자들이 잘 분산되지 않고 반응기

바닥에 가라앉는 것이 관찰되었고[16], CO₂-philic group이 있는 안정제를 사용한 경우에는 입자들이 골고루 분산되어 반응기 내부가 뿌얇게 됨이 관찰되었다.

이렇게 상분리가 일어나면 고분자 입자 내부로의 단량체의 전달이 잘 안 되어 고분자합성 속도가 느려짐으로써 분자량이 작아지고 고분자의 수율도 작아진다. Figures 2에서 압력이 20 에서 40 MPa로 증가할수록 분자량이 증가하고 그 증가속도가 커지는 것은 압력이 커질수록 밀도가 커져서 고분자 입자가 안정화되기 때문이다. 즉, 333.15 K에서는 압력이 증가함에 따라 중량평균분자량 Mw가 71,300 g/mol (Mn은 34,100 g/mol)에서 185,000 g/mol (Mn은 77,400 g/mol)까지 거의 직선적으로, 압력에 따라 더 빨리 증가하는 경향을 보여 주었다. 이것은 20~40 MPa의 고압 하에서는 밀도가 압력에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 고압에서 입자가 더욱 안정하여 유체 내에 더 오래 머물며 용해된 반응물의 농도가 높아 확산도 빨리 일어나기 때문으로 생각된다. Figure 3에서 압력에

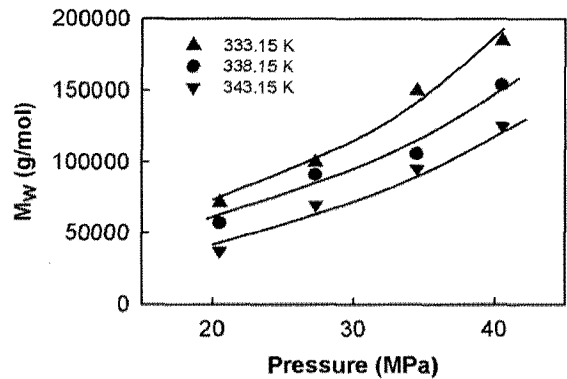


Figure 2. Variation of the molecular weight of PVAc with pressure in the polymerization of VAc, while all the other variables were fixed at 1 wt% AIBN, 5.0 wt% Monasil PCA, 343.15 K, and 10 hr. The lines are the best fit to the data.

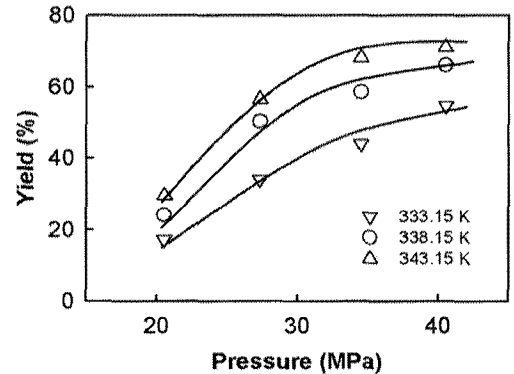


Figure 3. Variation of the yield of PVAc with pressure in the polymerization of VAc, while all the other variables were fixed at 5.0 wt% Monasil PCA, 1.0 wt% AIBN, 343.15 K, and 10 hr. The lines are the best fit to the data.

따라 수율이 증가하지만 증가추세가 작아지는 것은 고압으로 갈수록 고분자입자가 초입계유체 내에서 더 안정하게 되나 단량체의 양이 더 많이 줄어들므로써 고분자합성속도가 떨어져 수율의 증가속도가 둔화되기 때문으로 생각된다. 그러나 반응시간이 충분하다면 분자량은 수율의 증가율이 감소하는 것과 같은 이유로 인하여 증가율이 떨어지는 현상이 생길 것으로 예상된다.

3.3. 반응온도의 영향

PVAc 합성반응에서 Monasil PCA 5.0 wt%, AIBN 1 wt%를 가하고 34.5 MPa에서 10 hr 동안 반응시켰을 때 온도에 따라서 분자량과 수율이 어떻게 변화하는지를 측정된 결과를 Figure 4에 나타냈다. 이 그림에서 보는 바와 같이 온도가 328.15 K에서 343.15 K로 증가함에 따라 PVAc의 분자량은 감소하나 수율은 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 온도가 높아질수록 radical의 개수가 늘어나 전체적으로 반응성은 증가하나 길이가 짧은 고분자를 더 많이 형성하게 되어 분자량이 줄어들기 때문으로 생각된다. 온도가 15 K 증가함에 따라서 분자량은 55% 감소하고 수율은 300% 증가하는 것으로 보아 개시제 AIBN은 328.15 ~ 343.15 K에서 매우 민감하다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 온도가 증가함에 따라 분자량이 감소하고 수율이 증가하는 현상은 다른 압력에서도 유사하게 나타났다(Figures 2~3).

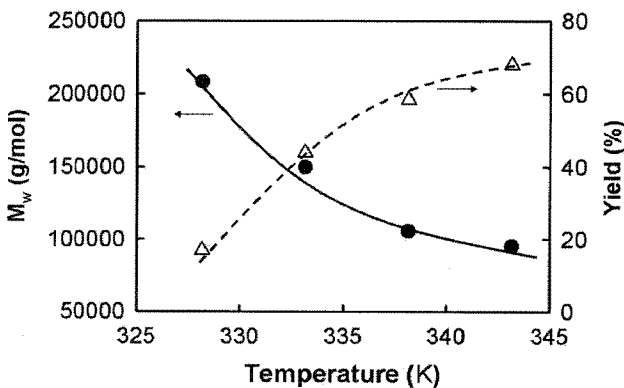


Figure 4. Variations of the molecular weight and yield of PVAc with temperature in the polymerization of VAc, while all the other variables were fixed at 1.0 wt% AIBN, 5% Monasil PCA, 338.15 K, 34.5 MPa, and 10 hr. The lines are the best fit to the data.

3.4. 안정제의 영향

초입계유체 내에서의 분자량이 큰 고분자의 용해도가 낮으므로 일반적인 용액중합반응 시에는 고분자가 충분히 성장하기 전에 바닥으로 침강하여 더 이상 성장하지 못하게 된다. 특히 고분자 입자의 경우에는 안정제가 없으면 생성이 안 될 뿐만 아니라 생기더라도 안정화되지 못하여 바로 침강하기 때문에 고분자 중합에 활용할 수 없다. 따라서 개시제의 양을 1.0 wt%

로 고정하고 338.15 K, 34.5 MPa에서 안정제의 양을 증가시켜 가면서 반응시간 20시간에서의 PVAc의 분자량과 수율을 측정하였다(Figure 5). 실험 결과 안정제의 양이 증가함에 따라 Mw는 감소하고 수율은 증가하는 것으로 나타났는데, 그 변화율은 안정제의 양이 3% 이하에서 크게 나타났다. 이것은 3.2절에서 설명하였듯이 안정제가 많아지면 입자의 크기가 작아지고 단량체가 더 빨리 소진되어 분자량이 큰 분자가 생기기 어렵기 때문으로 판단된다. 반응시간이 10시간인 Baek et al.[16]의 실험에서도 같은 경향이 나타났으나, 같은 안정제 양에 대하여 더 낮은 분자량과 수율을 보여 주었다. 즉, 반응시간이 짧아지면 반응이 더 적게 진행되어 분자량과 수율이 모두 감소하기 때문이다. 안정제가 10%일 때 10시간[16]과 20시간(Figure 5)에서의 분자량이 유사하게 나타나는 것은 안정제가 많을 경우 고분자 입자의 개수가 많아져서 단량체가 빨리 소진됨으로써(10시간 근처에서 대부분 소진된다고 볼 수 있음) 이후에는 고분자반응의 진행속도가 많이 느려지기 때문으로 생각된다.

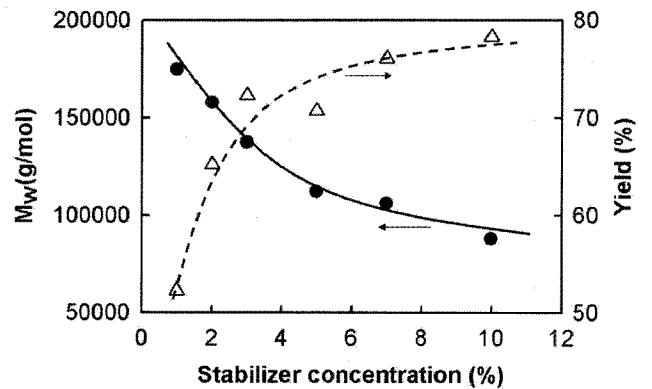


Figure 5. Variations of the molecular weight and yield of PVAc with the amount of surfactant in the polymerization of VAc, while all the other variables were fixed at 1.0 wt% AIBN, 338.15 K, 34.5 MPa, and 20 hr. The lines are the best fit to the data.

3.5. 반응시간의 영향

개시제 1 wt%, 안정제 5 wt%, 온도 338.15 K, 압력 34.5 MPa로 고정시키고, 반응시간을 10, 15, 30, 50시간으로 변화시켜 가면서 중합반응실험을 하였다. 얻어진 PVAc의 분자량(Mw)은 반응시간이 증가할수록 105,000에서 219,000 g/mol로 증가하였다(Figure 6). 이 때 Mn은 31,000에서 180,000 g/mol로 증가하였으며, PI는 1.7에서 2.2로 상승하였다가 1.36으로 감소하는 경향을 보였다. 반응시간을 늘려주면 라디칼 당의 반응횟수가 증가하게 되고 중합체의 길이도 길어져 큰 분자량을 갖는 고분자를 얻을 수 있다. Figure 6에서 보는 것과 같이 10시간에서 50시간으로 반응시간을 증가시키에 따라 수율은 60에서 90%로 증가하였다. 같은 반응조건에서 반응시간만 달리 한 Baek et al.[16]의 실험결과와 함께 도시하면 10시간 이하의 짧은 반응시간에서는 분자량과 수율이 급격히 증가하며, 10시간 이후에는

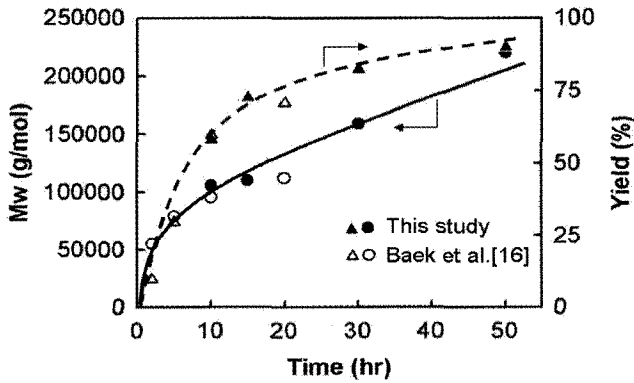


Figure 6. Variations of the molecular weight and yield of PVAc with the reaction time for polymerization of VAc, while all the other variables were fixed at 1.0 wt% AIBN, 5.0 wt% Monasil PCA, 338.15 K, and 34.5 MPa. The lines are the best fit to the data.

시간에 따라서 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 즉, 반응시간이 10시간이 될 때까지 수율은 0에서 60%로, 분자량은 0에서 105,000 g/mol로 증가하였으나, 그 이후로는 40시간 동안 수율은 30%, 분자량은 114,000 g/mol 만이 증가하였다. 반응시간이 증가하면 단량체가 그만큼 더 반응할 수 있으므로 반응시간에 따라 수율과 분자량이 증가하는 것은 당연한 결과이다. 그러나 반응이 어느 정도 진행되면 고분자 입자의 크기가 커지고 따라서 그 입자 내부로의 물질전달 속도가 감소할 수 있기 때문에 분자량과 수율의 증가속도가 둔화되는 것으로 생각된다.

3.6. PVAc의 비누화

개시제 1 wt%, 안정제 5 wt%, 반응시간 10시간 고정시켜 반응온도를 333.15 ~ 343.15 K로 변화시켜가면서 중합한 PVAc를 비누화하여 PVA를 얻었다. 비누화시키기 전에 용액의 온도

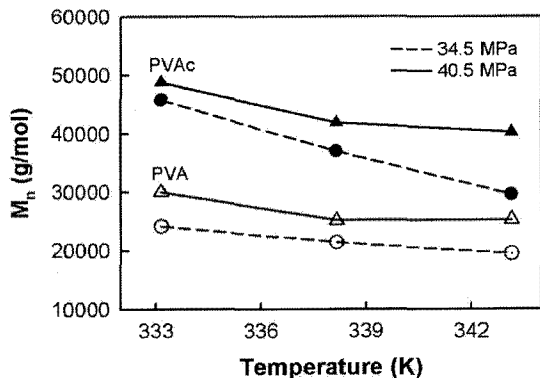


Figure 7. Variations of molecular weights of PVAc and PVA with temperature determined from intrinsic viscosity. PVAc samples were obtained from the polymerization with 1% AIBN and 5% Monasil PCA for 10 hr and PVA samples were obtained by saponification of these PVAc.

를 268.15 K로 낮추어서 비누화반응속도를 낮춤으로써 비누화도를 높였다. PVAc와 PVA의 분자량측정을 위해 점도계를 이용하여 수평균분자량을 구하였으며, 얻어진 PVA와 PVAc 분자량은 Figure 7에 나타냈다. PVA는 온도가 증가함에 따라 분자량이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 합성된 PVAc의 분자량이 비누화를 통해 얻어진 PVA에 직접 관련되기 때문이다. 100% 비누화가 되었다면 PVA의 분자량은 PVAc의 50%가 되어야 한다. 즉, 비누화가 많이 진행되지 못하여 PVA가 약 85% 정도만 진행되었기 때문이다.

4. 결론

PVAc합성 실험에서 개시제와 안정제의 함량변화에 따라 생성되는 PVAc의 수율과 분자량 변화, 반응압력, 반응시간 및 반응 온도가 PVAc의 수율과 분자량에 미치는 영향을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 같은 온도에서는 압력이 증가함에 따라 분자량과 수율 모두 증가하였고, 같은 압력에서는 온도가 증가함에 따라 분자량은 감소하고 수율은 증가하였다.
- 2) 개시제의 함량이 증가할수록 1.0% 이하에서는 수율이 급격히 증가하고 분자량은 급격히 감소하였으나, 그 이상에서는 변화가 매우 작게 나타났다.
- 3) 안정제의 함량이 증가할수록 Mw는 감소하고 수율은 증가하였다. 안정제의 함량이 증가할수록 Mw감소율과 수율증가율은 감소하였다.
- 4) 반응시간이 증가할수록 분자량과 수율은 모두 증가하였다. 반응시간이 50시간이 될 때, Mw는 219,000 g/mol로, 수율은 90%로 대폭 증가하였으나 시간이 지날수록 증가율은 감소하였다.
- 5) PVA의 분자량은 PVAc의 절반이 되어야 하나 70%로 나타난 것은 비누화도가 85%였기 때문이다. 이로써 초임계유체 내에서 합성된 PVAc는 잔가지가 없는 것으로 확인되었다.

감 사

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-04)의 지원으로 수행되었으며, 이에 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., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., and Kroschwitz, J. I., Eds., Vol. 17, John Wiley

- and Sons, New York, 1985, pp.167-180 and p.188.
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. Russum, J. P., Barbre, N. D., Jones, C. W., and 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).
 6. 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).
 7. Lyoo, W. S., Kwak, J. W., Choi, K. H., and 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).
 8. 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).
 9. Lyoo, W. S., and Ha, W. S., "Synthesis of High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol)," *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(2), 156-165 (1996).
 10. Friis, N. and Nyhagen, L., "Kinetic Study of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**(8), 2311-2327 (1973).
 11. Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953, pp.106-161.
 12. Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., and DeSimone, J. M., "Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Rev.*, **99**, 543-563 (1999).
 13. Canelas, D. A., Betts, D. E., DeSimone, J. M., Yates, M. Z., and Johnston, K. P., "Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Latexes via Dispersion Polymerizations in Carbon Dioxide," *Macromolecules*, **31**(20), 6745-6805 (1998).
 14. Rindfleisch, F., Becker, R., and Hergeth, W.-D., "Vinyl Acetate Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide," *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80**, 518-519 (1999).
 15. Park, J.-Y., and Shim, J.-J., "Emulsion Stability of PMMA Particles Formed by Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 207-307 (2003).
 16. Baek, S.-M., Noh, S.-K., Lyoo, W. S., and Shim, J.-J., "Preparation of Poly(Vinyl Acetate) in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Tech.*, **12**(4), 171-197 (2006).
 17. Nakajima, A., and Sakurada, I., "Molecular-weight Distribution and Degree of Branching for Polyvinyl Acetates Obtained under Various Conditions of Polymerization," *Kobunshi Kagaku*, **11**, 110-116 (1954).
 18. Naito, R., "Poly(vinyl alcohol) Solution. IV. Viscosity Measurements on Poly(vinyl alcohol) Solution in Dimethylsulfoxide," *Kobunshi Kagaku*, **15**, 597-604 (1958).
 19. 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 CO_2 ," *Macromolecules*, **34**(19), 6637-6640 (2001).