

Dimethylsulfoxide/acrylonitrile계의 용액중합 특성

김형기* · 민병길 · 이철주 · 김병철 · 손태원

한국과학기술연구원 고분자연구부
*충남대학교 섬유공학과

Acrylonitrile(AN)과 그 comonomer들은 잘 알려져 있는 어떠한 래디칼 중합법에 의해서도 중합이 가능하다. 그 중에서 실제 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 방법은 현탁(suspension or aqueous dispersion) 중합법과 용액 중합법이다. 용액 중합의 주된 장점은 중합반응으로 얻어진 폴리머 용액을 잔류 모노머만 제거한 후, 직접 방사용 dope로 사용할 수 있다는 것이다. 또한, homogeneous medium에서 이루어지므로 균일한 dope 상태를 얻을 수 있다. 용액 중합에 있어서 연쇄이동반응은 매우 중요하게 고려되어야 한다. 용매에 대한 연쇄이동은 폴리머의 중합도 뿐만 아니라 중합속도를 감소시킨다. AN의 중합에 사용되는 대부분의 용매들은 연쇄이동활성이 매우 큰 편에 속한다. DMAc와 DMF는 그 값이 각각 4.95와 2.8로서 AN 자체의 0.05-1.5에 비하여 상당히 높은 연쇄이동상수를 가지고 있다. 반면에 zinc chloride 수용액이나 본 연구에서 사용한 DMSO는 상대적으로 낮은 값을 보이므로 상대적으로 높은 중합도를 얻는데에는 유리하다.

AIBN을 개시제로 하여 DMSO/AN의 용액중합시험을 한 결과, 이 자체 중합계의 인자변화만으로는 적정의 중합도와 높은 수율을 함께 얻는 것이 어려웠다. 이에 따라서, 본 연구에서는 중합도 조절제로서 lauryl mercaptan(LM)을 사용하였을 때 중합특성의 변화와 이로 부터 얻어진 AN 폴리머의 열적 특성에 미치는 LM의 효과를 조사하였다.

그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 LM을 AN에 대하여 0.1-0.6wt%로 변화시켰을 때, 모노머의 conversion 속도와 최종적인 폴리머 수율에는 심각한 영향을 미치지 않는 반면에 그림 2에서 나타낸 바와 같이 평균중합도는 크게 변화하였다. LM을 첨가하지 않았을 경우에는 중합도 조절이 용이하지 않아서 수율 85%이상, solid content 25% 이상의 dope를 안정되게 얻기가 용이하지 않았으나, LM을 사용하므로써 중합반응의 재현성을 높일 수 있었다.

GPC 분석결과, DMSO를 이용한 용액중합법으로 얻은 폴리머가 현탁 중합법으로 얻은 폴리머보다 분자량 분포가 보다 좁게 나타났다.

Comonomer로는 itaconic acid를 사용하였다. Itaconic acid가 내염화 과정에서 가장 효과적인 반면에, 벌키한 측쇄가 두개 존재하기 때문에 steric hinderance로 인하여 중합속도가 상대적으로 느려지는 결과가 나타났다.

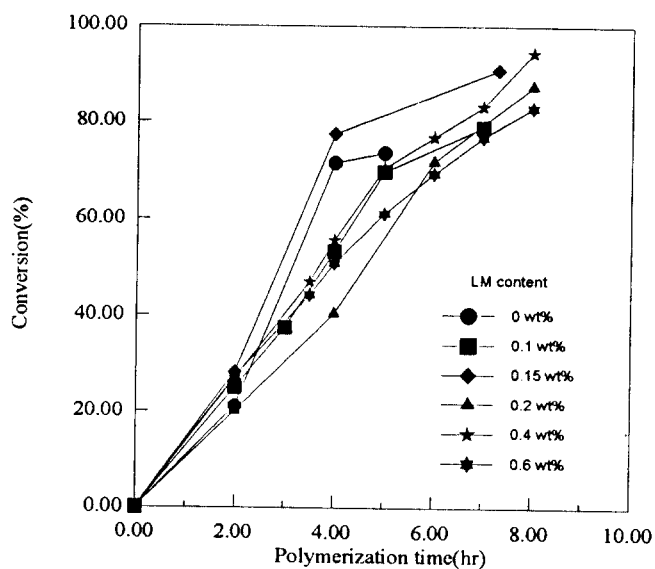


Fig. 1. Effect of lauryl mercaptan(LM) on the polymerization of acrylonitrile in dimethylsulfoxide.

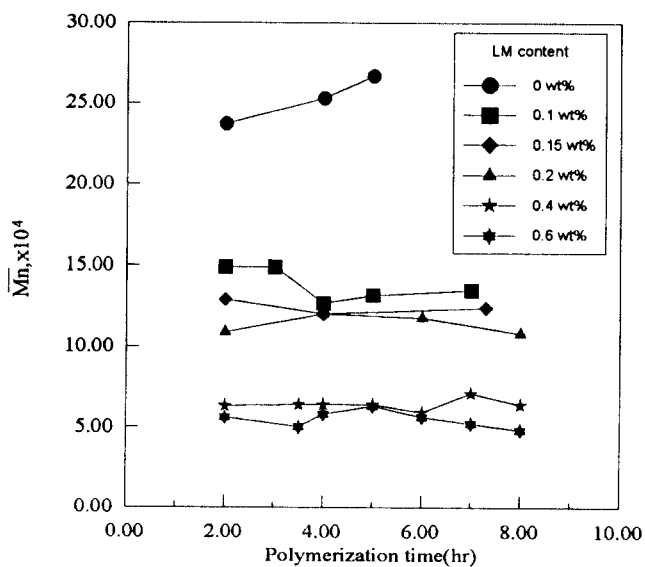


Fig. 2. Effect of lauryl mercaptan on the molecular weight of polyacrylonitrile for the solution polymerization in DMSO.