

폴리피발산비닐용액의 비누화 반응속도

김한도, 류원석*, 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자부

테트라히드로푸란(THF)/물/메탄올/수산화칼륨으로 이루어지는 비누화계에서 폴리피발산비닐(PVPi)이 비누화될 때 고교대배열 고분자량의 폴리비닐알코올(PVA) 마이크로피브릴 섬유가 형성되는 과정을 속도론적으로 고찰하기 위하여 PVPi의 비누화계의 알칼리 농도가 물을 때와 진할 때의 각각에 대하여 물 부재 또는 존재하의 비누화 반응의 이론적인 속도식(식(1), (2), (3) 및 (4))을 유도하였다. 이론식에 실제의 실험 결과를 대입하여 반응 속도 상수 k 와 자기 촉매 효과 지수 m 을 구하였다. 메탄올/수산화칼륨 저농도 알칼리계의 경우 k 가 7.14, m 은 약 15.8%였으며, 메탄올/물/수산화칼륨 저농도 알칼리계를 사용한 경우의 k 와 m 은 각각 7.80 및 65.1%의 값을 보였다(Fig. 1). 이로부터 메탄올/물/알칼리계의 경우가 메탄올/알칼리계의 경우보다 자기 촉매 효과가 우세함을 알 수 있었고, 물의 첨가에 의하여 비누화시 블록(block)배열 히드록시기가 상대적으로 많이 생성되는 것으로 예측되었다. 비누화 반응의 초기에는 메탄올/알칼리계의 반응 속도가 더 빠르지만, 반응이 진행되어 THF가 비용제 작용을 하는 PVA의 함량이 증가함에 따라 PVA에 대해 용제 역할을 하는 물이 들어 있는 비누화 반응의 경우가 좀더 균일한 반응계를 이루기 때문에, 일정 시간이 지난 뒤부터는 물이 존재하는 비누화 반응의 속도가 물이 존재하지 않는 것에 비하여 상대적으로 빨라지는 것으로 생각되었다.

식(1) : 저농도 알칼리/메탄올계

$$\frac{d(X)}{dt} = k [(P)_o - (X)] [(P)_o + (m-1)(X)] \quad (1)$$

단, t : 반응 시간(min.) (X) : 재생 히드록시기의 농도
(P)_o : 피발산기의 초기 농도

식(2) : 저농도 알칼리/메탄올/물계

$$\frac{d(X)}{dt} = [(P)_o - (X)] [(P)_o + (m-1)(X)] \cdot \left[k + \frac{k_3 k_5 [(P)_o + (m-1)(X)]}{k_3 [(P)_o - (X)] + k_5 [(P)_o + (m-1)(X)]} (P)_o \right] \quad (2)$$

단, k₃ : 물에 의한 PVPi의 가수분해반응 속도 상수
k₅ : 피발산과 알칼리의 반응 속도 상수

식(3) : 고농도 알칼리/메탄올계

$$\frac{d(X)}{dt} = k (K)_o [(P)_o - (X)] \quad (3)$$

단, (K)_o : 알칼리의 초기 농도

식(4) : 고농도 알칼리/메탄올/물계

$$\frac{d(X)}{dt} = [(P)_o - (X)] \left[k + \frac{k_3 k_5 (K)_o}{k_3 [(P)_o - (X)] + k_5 (K)_o} (W)_o \right] (K)_o \quad (4)$$

단, (W)_o : 물의 초기농도

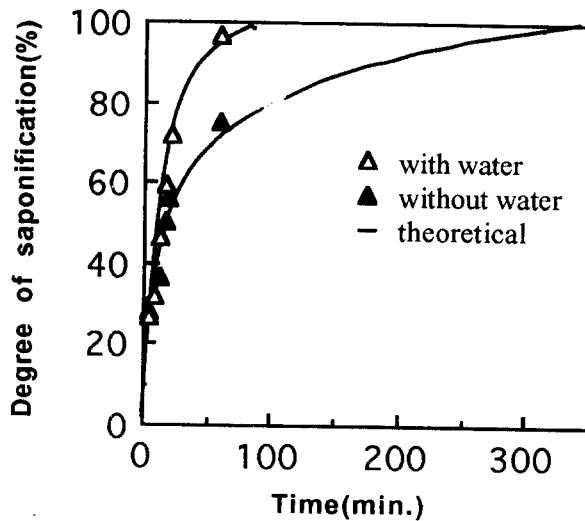


Fig. 1. Theoretical and experimental plots of degree of saponification vs. saponification time.