

Acrylonitrile과 Methyl acrylate의 Dimethyl formamide(DMF)

용액중합에 있어 Polyvinylpyrrolidone의 영향

이신희 김홍성* 박수민**

(주)한일합섬 기술연구소 *밀양산업대학교 견섬유학과 **부산대학교 섬유공학과

서 론

아크릴로니트릴의 공중합은 산업적으로 유용하여 각종 촉매의 종류와 공중합 단량체 그리고 조제에 따른 중합의 동력학에 관한 연구가 꾸준히 연구 보고되고 있다. 본 연구자등도 이미 아크릴로니트릴과 메틸아크릴레이트의 수계산화환원(Redox) 공중합계에 있어서 중합수용액내 첨가된 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 단량체 분산효과와 이에 따른 폴리아크릴로니트릴 공중합체의 중합거동에 미치는 영향 및 사조형성시 대전방지 효과가 있음을 연구보고하였다.

현재 세계적으로 생산되고 있는 아크릴섬유용 공중합체의 대부분은 수계에서 산화-환원(Redox) 촉매를 사용하는 현탁중합과 열분해 라디칼 촉매계에서 단량체와 중합체를 모두 용해시키는 균일계 용액중합에 의해 공중합체를 합성하고 있다. 국내 아크릴 섬유업체도 100% 이 양 시스템에 의해 중합체를 합성하여 섬유를 생산하고 있다. 이 양 시스템중 수계 산화-환원(Redox) 촉매계에서 PVP가 중합체에 미치는 영향은 이미 검토하였으므로 본 연구에서 범용 아크릴 섬유 단량체 조성비 내에서, 범용 열분해 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile)을 촉매로 DMF를 용매로한 용액중합에 있어서 중합용액에 첨가된 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 단량체 분산효과와 이에 따른 폴리아크릴로니트릴 중합거동에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

공중합체 합성은 4구 분리형 1000 l형 반응조에 아크릴로니트릴(AN)과 메틸아크릴레이트(MA)를 일정한 중량비(AN/MA = 92/8)로 섞어 만든 혼합 단량체 186.6g에 AIBN 0.0825g, Malic acid 0.0699g, DMF를 312g을 넣고 여기에 소정의 PVP 0~3%를 첨가 온도 70℃(편차 ±0.1℃)에서 합성을 하였으며 반응시간별로 일정량의 중합체를 회수하면서 중합하였다. 중합율(percentage conversion)은 다음식에 의해 구하였다

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\text{중합체의중량}}{\text{단량체의중합}} \times 100$$

중합속도(Polymerization rate)(mole/ℓ/s)는 초기반응시간에 따른 conversion의 변화 거동의 기울기로부터 구하였다. 중합체의 점도는 35°C의 N, N'-dimethyl formamide용액에 용해된 중합체의 유동 시간을 측정하여 one point method에 의하여 고유점도 $[\eta]$ 를 계산하였으며, 중합체의 점도 평균분자량은 Mark-Houwink-Sakurada식에 의해 평가하였다. 중합체의 조성분석은 원소분석기 및 적외선 분광 분석에 의한 ODR(Optical Density Ratio)법으로 하였다.

결과 및 고찰

이 연구에서 가장 흥미있는 것은 AN/MA의 용액 라디칼 공중합계에서 중합용액중의 PVP 첨가에 의한 단량체의 유효효과가 확인되었고, 그 결과 중합율과 중합속도가 증가됨은 물론 AN/MA의 수계 redox 공중합계에서의 중합도 저하와는 달리 비슷한 값을 가지거나 오히려 높은 값을 가진다는 것이다. Fig. 1과 Fig. 2는 반응시간에 따른 중합율의 변화를 나타내고 있다. 중합율은 주어진 조건하에서 중합시간에 따라 점차 증가하여 12시간후에는 거의 일정하게 되었으며, PVP의 존재는 중합초기 2시 이내에 중합율을 크게 향상시켰다. (Fig. 1)

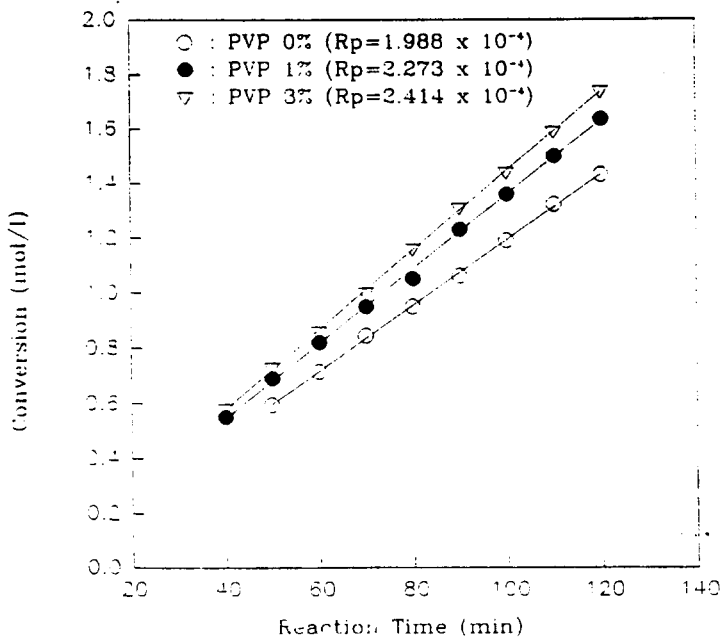


Fig. 1 Plots of conversion (mole/ℓ) versus reaction time for polymerization of AN and MA at 70°C : [AN] 9.7024 mole/ℓ [MA] 0.5210 mole/ℓ, [AIBN] 1.511×10^{-3} mole/ℓ, [Malic acid] 1.81×10^{-3} mole/ℓ

이는 수계 PAN redox 중합에 있어 AN의 분산효과와 유사한 결과이다.

이 반응 시스템에서 포화 중합율(반응시간 12시간후)의 경우 PVP 첨가유무에 따라서는 5%이상의 차이를 보이고 있으며 한편 첨가한 PVP 1%와 3%의 중합거동은 전 반응시간동안 중합율은 2%이내로 거의 비슷한 거동을 보이고 있다.(Fig. 2) 이런 현상은 수계 redox PAN 공중합에서 PVP의 거동과 마찬가지로 PVP 첨가가 중합용액내에서 단량체의 용해성을 증가시키고 소수성인 단량체적을 중합용액중에 보다 미세하게 분산시키는 유효효과를 가져오므로써 개시반응속도를 증가시키고 공중합체의 성장을 위한 radical 도입시간을 단축시킨 결과 중합율이 증가하였고 특히 포화중합율이 증가되었다고 생각된다.

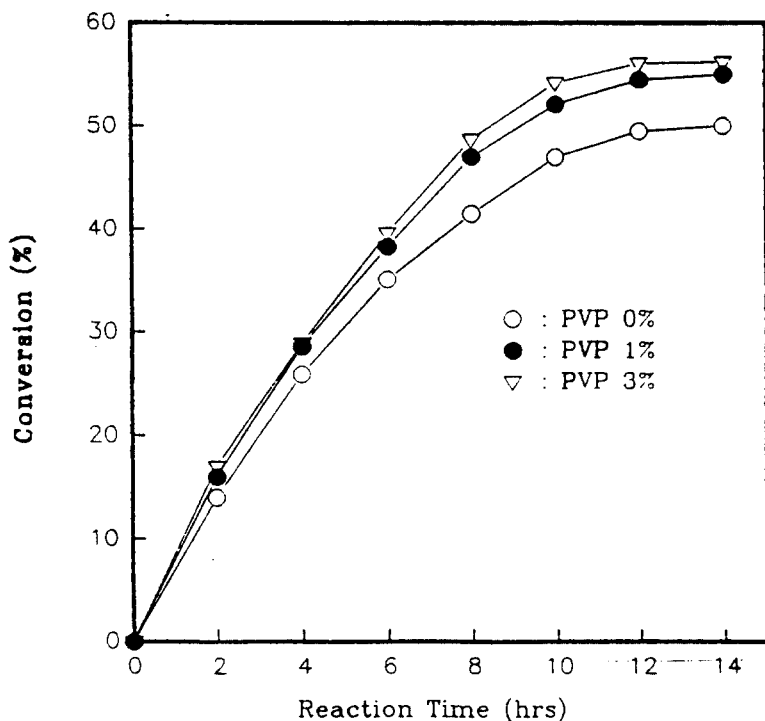


Fig. 2 Plots of percentage conversion versus reaction time for polymerization of AN and MA at 70°C : [AN] 9.7024 mole/l [MA] 0.5210 mole/l , [AIBN] 1.511×10^{-3} mole/l , [Malic acid] 1.81×10^{-3} mole/l

PVP 유효효과를 연쇄이동상 수식을 응용한 식에 의해 단량체 농도당 PVP 농도에 대한 수평균 분자량과의 관계를 그려보면 Fig. 3과 같다.

각 촉매농도의 경향직선의 기울기로부터 구한 유효효과에 따른 PVP의 연쇄이동 상수는 1.015였으며 PAN 용액 중합계에서 PAN 고분자의 연쇄이동상수 3.5×10^{-4} DMF 연쇄이동상수 5.0×10^{-4} , 단량체 연쇄이동상수 $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ 보다도 약 10^3 배이상의 큰 값을 가진다.

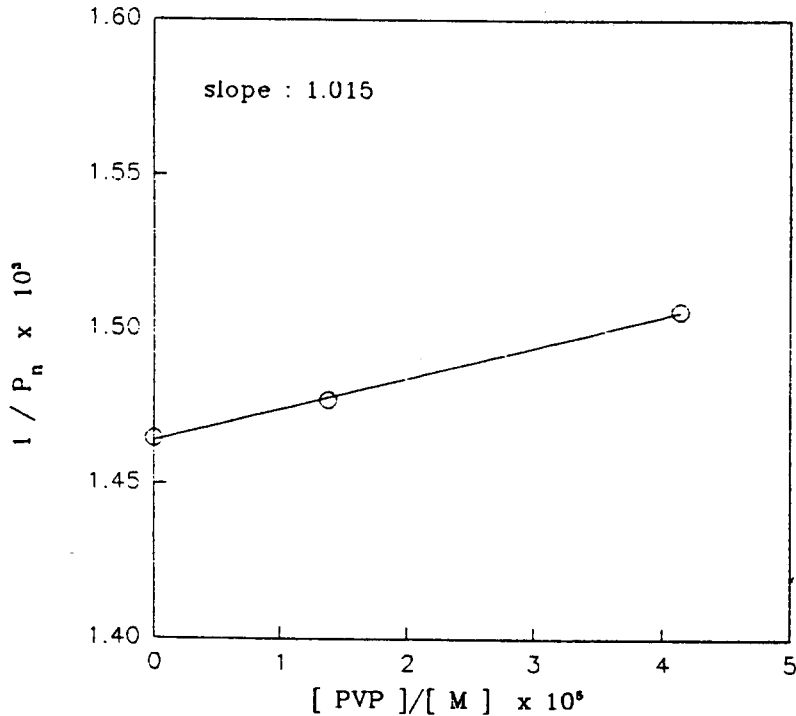


Fig. 3 Variation of $1/P_{n_copolymer}$ with $[PVP]/[M]$; $[AN]$ 9.7024 mol/l, $[MA]$ 0.5210 mol/l, Temp. 70°C, RT 120min

참 고 문 헌

1. H. S. Kim, S. H. Lee, M. H. Lee and S. M. Park *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 3 (1996)
2. W. M. Thonas, E. H. Gleason, and G. Mino, *J. Polym. Sci.*, **24**, 43 (1957)
3. K. C. Berger and G. Brandrup in *Polymer hand book* (J. Brandrup and E. H. Immergut Ed.), and Ed., P. II/81, Wiley-inter science, N. Y., 1975
4. N. Kuwahara, *J. Polym. Sci.*, A, 1, 2395 (1963)
5. H. S. Kim, E. J. Park, S. M. Park, Y. H. Bang, and H. H. Cho, *J. Korea Fiber Soc.*, **31**, 355(1994)