

DMF용액에서의 Acrylonitrile-Methyl acrylate -Vinyl pyrrolidone 공중합체의 합성 및 특성분석

이신희 김홍성* 박수민**

(주)한일합심 기술연구소 *밀양산업대학교 건심유학과 **부산대학교 섬유공학과

서 론

순 Polyacrylonitrile(PAN)섬유는 조직이 대단히 치밀하고 염색성이 좋지 못하다. 또 열가소성이 적고 가열에 의한 연신이나 벌키가공등이 어렵다. 이와 같은 결점을 보완하기 위하여 소량의 다른 단량체들과 공중합을 하고있다. 고분자 분자쇄의 벌키성을 부여하기 위하여 공중합하는 보조단량체로는 Methyl acrylate(MA), Vinyl acetate, 2-methyl-5-vinyl pyridine, Acrylamide, Methyl methacrylate등이 있으며 중합체의 염색가공및 개질을 위하여 Sodium allyl sulfonate, Sodium methallyl sulfonate, 2-acrylamide-2-2 methyl propane sulfonic acid 등과 같은 sulfone산 및 나트륨 계통의 산성 단량체를 미량 공중합하여 3원 공중합체를 얻고있다. 한편 PAN은 내열성, 내약품성, 내용제성 및 내후성이 우수할 뿐 아니라 그 섬유의 성상이 양모섬유와 유사하기 때문에 산성염료와 염색 가능한 염기성 단량체와 공중합하여 양이온으로 개질된 중합체도 개발되고 있으며 그 욕구도 점점 크져가고 있다. 본 연구자들이 본 연구에서 도입한 염기성 단량체 Vinyl pyrrolidone(VP)은 VP의 단독 중합체 PVP합성 뿐만 아니라 다른 단량체와의 공중합체 제조에 사용되고 있으며 공중합체에서 VP는 친수성 역할을 하기 때문에 화장품, 점도개선, 콘택트 렌즈등에도 사용되고 있다. 또한 그 중합체 PVP는 우수한 분자결합능을 가지고 있어 친수성 고분자 뿐만아니라 Poly ethylene과 같은 소수성 고분자들과도 적합성을 보이고 있다.

본 연구자들은 수계레독스 및 DMF용액 중합계에서 AN과 MA의 공중합시 PVP가 중합에 미치는 영향검토 및 중합체 특성을 조사하였으며 이때 형성된 중합체는 PVP를 주쇄로 한 AN, MA의 그래프트 공중합체와 AN, MA공중합체의 블랜드상태임을 보고 한 바 있다.

따라서 본연구는 범용 아크릴 섬유 단량체 조성범위 내에서 열분해 개시제 AIBN을 촉매로 DMF를 용매로 한 용액중합계에 있어서 AN, MA, VP를 반응시켜 주쇄중에 AN, MA, VP를 형성 시킨 3원 공중합체의 중합거동 및 그 특성을 조사하였다.

실 험

공중합체 합성은 4구 분리형 1000 l 형 반응조에 AN, MA,VP를 일정 중량비 (AN/MA/VP = 92/ x / 8-x : 단 x = 5, 7, 8)로 섞어 만든 혼합 단량체 186.6g에 AIBN 0.0825g, Malic acid 0.0699g, DMF를 312g을 넣고 온도 70°C(편차 ±0.1°C)에서 합성을 하였으며 반응시간별로 일정량의 중합체를 회수하면서 중합하였다. 중합율(percentage conversion)은 다음식에 의해 구하였다

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

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 FT-IR 분광 분석으로 하였다.

결과 및 고찰

Fig.1은 중합체 조성을 확인을 위한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸것이다. 세 중합체모두 공통으로 2943cm⁻¹부분에서 C-H간 신축진동흡수 peak와 2240cm⁻¹에서의 C≡N 간 신축진동 흡수peak로 부터 이 중합체의 AN조성을 확인 할 수있었다. 또한 1734cm⁻¹부근에서 MA의 C=O간 신축진동 흡수peak를 확인함으로써 이들 공중합체는 AN-MA공중합체임을 확인할 수 있다. 한편 VP가 1%,3% 첨가함에 따라 약1675cm⁻¹부근에서 중합체중 VP로 생각되는 아미드 흡수에 의한 C=O간 흡수peak가 강하게 나타나는 것을 확인 함으로써 본 반응에서 형성시킨 중합체는 AN,MA,VP 3원공중합체임을 확인 할수 있고 VP무첨가의 경우에도 약 하게 나타나는것은 DMF용액중합에 따른 중합체중 잔존DMF의 아미드흡수에 의한 C=O간 흡수peak에 기인 한것으로 판단된다.

Fig.2는 단량체 농도별 중합시간에 대한 conversion은 plot한것이다. 전반적인 중합거동은 자유 라디칼 중합에서 중합속도는 단량체 농도에 비례하는 예측과 잘 일치하고 있다. 여기서 특이한 것은 단량체 농도가 27.67%미만 일때는 중합시간에 따른 conversion이 거의 선형적으로 증가합니다만 높은 단량체 농도에서는 반응초기 매우 급격한 conversion상승을 보이고 있다. 실제로 단량체 농도가 42.67%를 넘게되면 엄청난 중합율이 불규칙적인 chain연쇄이동을 일으켜 중합을 가속화 시키기 때문에 공정control이 힘들게 된다. Fig.3은 단량체

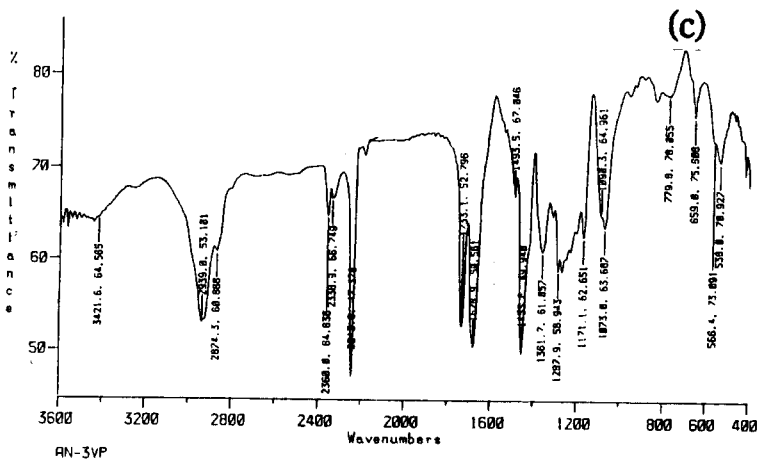
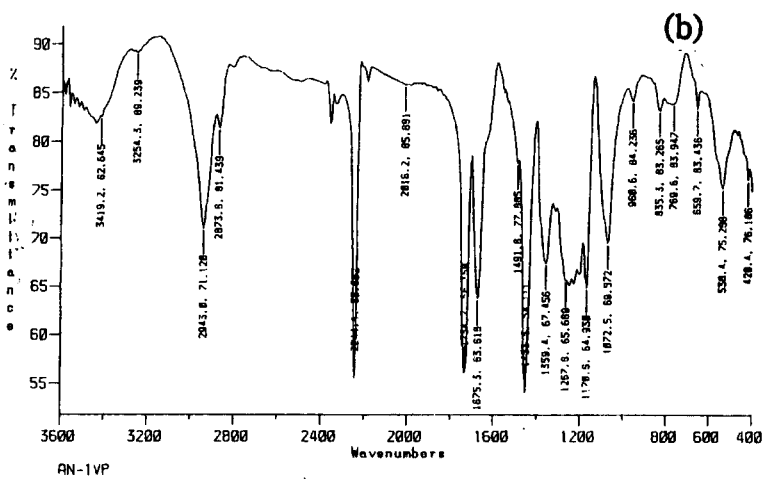
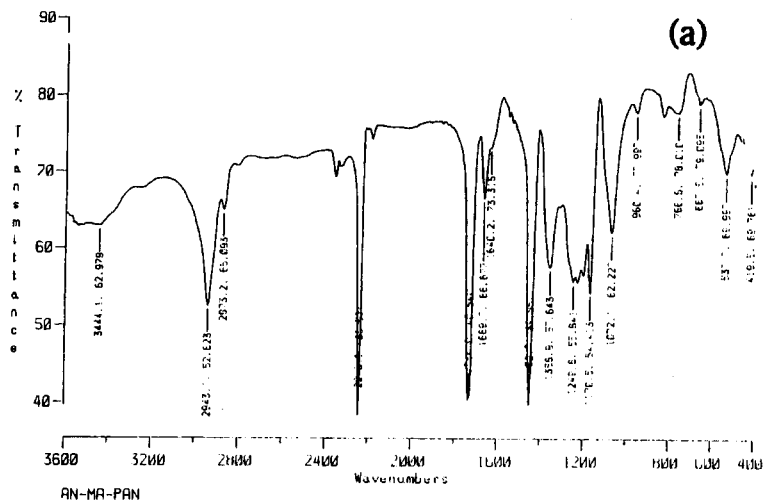


Fig.1 FT-IR spectra of PAN copolymer
 (a) AN/MA/VP=92/8/0 (b) 92/7/1 (c) 92/5/3

농도별 중합시간에 따른 중합도 변화거동을 plot한 것이다. 단량체 농도에 관계없이 중합 시간이 증가함에 따라 DP는 감소하여 일정한 값을 가지며 단량체 농도가 증가함에 따라 전 반응시간 동안 낮은 값을 가지며 특히 단량체 농도가 42.67%의 경우에는 Fig.2에서 예측 할수있듯이 자기 가속화 반응에 의한 불규칙적인 chain연쇄이동에 의한 DP저하가 현저히 나타나고 있다. 한편 27.67%, 32.67%, 37.67%에서는 단량체 농도에 따른 DP변화는 둔감하였다. Fig.2 와 Fig.3으로부터 중합도 저하없이 높은conversion의 중합도를 얻을수 있는 단량체 농도는 37.67%가 적정 농도임을 예상할수 있다.

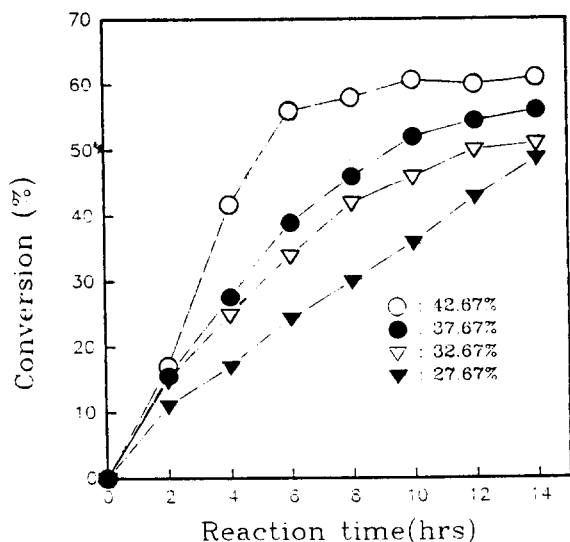


Fig 2 Plots of percentage conversion versus reaction time

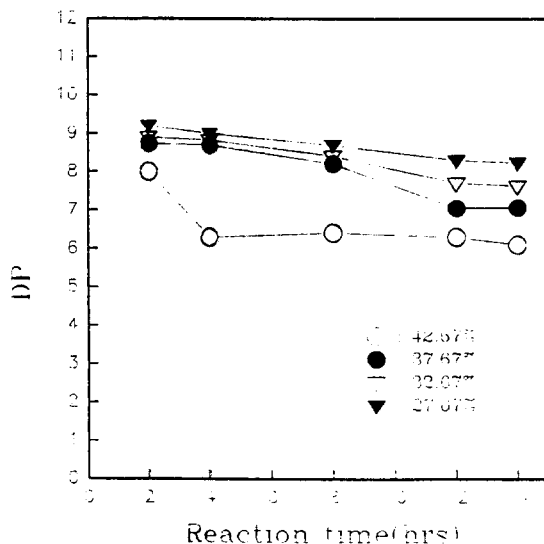


Fig.3 Plots of DP versus reaction time

참고 문헌

1. H. S. Kim, S. H. Lee, M. H. Lee and S. M. Park *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 3 (1996)
2. W. M. Thonias, E. H. Gleason, and G. Mino, *J. Polym. Sci.*, **24**, 43 (1957)
Ed.), and Ed., P. II/81, Wiley-inter science, N. Y., 1975
3. N. Kuwahara, *J. Polym. Sci.*, A, 1, 2395 (1963)
4. B. G. Min, B. C. Kim *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 8 (1994)