

광증감제에 의한 Acrylonitrile의 광중합 속도 (I)

설 수 덕

동아대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 11월 24일 접수)

Kinetics of Photopolymerization of Acrylonitrile Using Sensitizer

Seul, Soo-Duk

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University

840, Hadan 2-dong, Saha-gu, Pusan, 604-714, Korea

(Received November 24, 1998)

요약 : 아크릴로니트릴(AN) 단일중합체를 황온장치가 부착된 광중합반응기내에서 합성하여 최적반응조건하에서 중합속도모델식을 구하였다. AN의 농도(1.8~7.58mol/l), 증감제의 종류(NaSCN, KSCN, Ba(SCN)₂, NH₄SCN, ZnCl₂, Na₂SeO₃) 및 농도(10~60%), 반응온도(10~70℃), 에너지 세기(1,000~9,900μJ/cm²)를 변화시켰다. 광증감제의 농도에 관계없이 반응온도 50℃, 반응시간 3시간에서 균일한 분자량분포를 얻고, 이중 광증감제로 50%의 NaSCN의 경우 다음과 같은 중합속도 모델식을 구하였다. $R_p = 0.0142[M]^{0.82}[I]^{0.49}[S]^{0.52} \exp(-1.33/RT)$.

ABSTRACT : Kinetics of solution photopolymerization of acrylonitrile(AN) with sensitizer, such as NaSCN, KSCN, Ba(SCN)₂, NH₄SCN, ZnCl₂ and Na₂SeO₃, were studied using UV crosslinker at various monomer concentrations(1.8~7.58mol/l), sensitizer concentrations(10~60%), reaction temperature(10~70 °C), energy intensities(1000~9900μJ/cm²) at isothermal condition under nitrogen atmosphere. Under the irradiation of high pressure mercury lamp(λ=365nm) High conversion and uniform molecular weight were obtained compare to thermal polymerization at reaction temperature of 50 °C, reaction time of 3hr and 50% NaSCN without any initiator. Their kinetic model was as follows : $R_p = 0.0142[M]^{0.82}[I]^{0.49}[S]^{0.52} \exp(-1.33/RT)$.

Keywords : photopolymerization, sensitizer, UV crosslinker, acrylonitrile, kinetics.

†대표저자(e-mail : sdseol@daunet.donga.ac.kr)

I. 서 론

광중합반응¹⁻⁶(photopolymerization)은 기능성 단량체(functional monomer), 올리고마 및 고무의 중합에 에너지원으로 주로 빛을 이용하는 것으로, 빛의 강도를 변화 시킴으로써 분자량 분포를 조절할 수 있고, 빛이 조사된 부분에만 반응이 순간적으로 이루어지므로 광영상화, 잉크, 광경화성 수지 제조 등에 넓게 적용이 가능하며, 용매를 대량 사용하는 용액 중합(solution polymerization)에 비하여 1) 낮은 온도, 2) 수용액상, 3) 광원의 세기조절, 4) 높은 전환율, 5) 좁은 분자량 분포, 6) 대량생산, 7) 간단한 반응장치로 중합이 가능하며, 또한 잔류 개시제 제거 공정이 생략되므로 합성이나 가공과정에서 발생하는 화학적 열화(chemical degradation)가 거의 없어서 제품의 안정화(stabilization)를 기대할 수 있다.

광중합 반응⁷은 증감제(sensitizer)의 유무에 따라 단량체에 직접 빛을 조사하는 1) 비증감 중합반응과, 증감제를 첨가하는 2) 광증감 중합반응으로 분류할 수 있으며, 광중합 개시에 따라 다시 i) 라디칼개시(photoinitiated radical), ii) 전하이동개시(photoinitiated charge-transfer), iii) 양이온 라디칼개시(photoinitiated cation radical), iv) 라디칼과 양이온 라디칼개시(photoinitiated simultaneous radical and cation radical)에 의한 중합방식이 있다. 광개시제에 의한 라디칼 중합의 개시는 빛을 흡수하여 분자자체가 분해하여, 라디칼을 형성하는 광개열형(intermolecular photocleavage)과 빛을 흡수하여 활성화 상태가 되어 수소공여체에 의한 전자이동으로 라디칼을 형성하는 수소흡인형(intermolecular hydrogen-abstraction), 단량체와 전하이동착제의 형성으로 단량체가 라디칼로 분해되어 중합을 개시하는 방법이 있다. 이중 전하이동착제에 의한 광중합반응개시는 비닐 단량체의 중합에 매우 유용하며, 복잡한 장치를 필요로 하지 않기 때문에 공업적으로 많이 이용하고 있다.

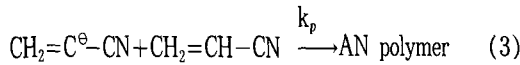
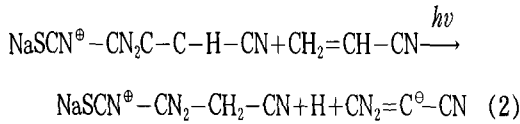
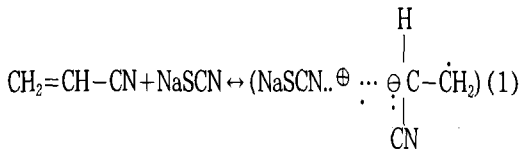
Sokota⁹)는 전하이동착제로 bromine-pyridine을 사용하고, Ghosh와 Motra¹⁰)는 quinoline-bromine을 사용해서 methyl methacrylate(MMA)의 단일 광중합을 하였다. Shimosak등¹¹)은 여러 가지 증감제(NaSCN, KSCN, KSeCN, NaN₃)을 사용하여 최적 반응에 필요한 증감제의 종류와 분자량 분포에 대하여 연구 하였다.

AN⁸)는 대부분이 합성섬유나 고무의 원료로서 사용 또한 내충격성, 인장강도, 내유성, 내부품성, 성형성을 높이기 위하여 스티렌 계열의 스티렌이나 α -메틸스티렌과의 2원 공중합으로 acrylonitrile-styrene공중합체(SNA수지), acrylonitrile- α -methyl styrene(α -SAN수지) 및 스티렌과 부타디엔과의 3원 공중합체 acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS수지) 등으로 물성을 향상시켜 가정용품, 포장재료, 자동차 부품, 공업제품(전자, 산업기계, 의료기구) 등의 용도에 대량 사용되고 있다.

본 연구는 AN의 단일 중합을 항온장치가 부착된 광중합 반응기(UV Crosslinker)내에서, 반응온도(0~70 °C), 단량체의 조성(1.80~7.58mol/l), 증감제의 종류(NaSCN, KSCN, Ba(SCN)₂, NH₂SCN, ZnCl₂, Na₂SeO₃)와 농도(10~60%), 광에너지 변화(1000~9900 μ J/cm²)에 따른 전환율, 분자량 분포 및 중합속도식을 구하여 광중합 반응기의 설계와 해석에 이용하고자 한다.

II. 이 론

라디칼 광중합의 개시는 i) 아크릴로 니트릴 단량체(AN)과 증감제(NaSCN)사이에 전하이동착제(change-transfer complex, CT complex)를 형성(식 (1))하고, ii) 착체는 다시 광에너지에 의하여 라디칼로 변화되어 AN과 반응하여 AN라디칼 이온을 생성(식 (2))하고 iii) 전파반응 단계를 거쳐 AN 중합체가 된다(식 (3)).



III. 실험

1. 시약

AN은 일본 Junsei 사제 1급시약을 질소 기류하에 calcium hydride로 증류시킨 것을 사용하고, NaSCN, KSCN, NH₄SCN, Ba(SCN)₂, ZnCl₂ 등의 증감제는 일본 Junsei 사제 1급 시약으로 정제없이 그대로 사용하였다.

2. 시험방법

2.1 광중합조건 및 장치

AN의 단일 광중합 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 광중합 장치(미국 Spectronics 사, UV Crosslinker XL-1500)는 Fig. 1과 같이 UV lamp($\lambda=365\text{nm}$)의 10cm 아래에 순환식 항온장치($\pm 0.05^\circ\text{C}$)가 부착된 UV cell을 설치하고, 이 속에 시료를 넣고 광조사시켜 광중합하였다.

2.2 중합

2.2.1 중합체의 전하율

시료가 담긴 UV cell을 자외선 분광기(일본 Shimadzu사제, UV-160A)의 cell compartment에 넣고, 파장 200~350nm사이에서 자외선 조사에 따른

Table 1. Experimental Conditions of AN Polymerization

Homopolymerization	
Temperature	0~70°C
Solvent	aqueous solution
Monomer concentration	1.890~7.581 (mol/l)
Sensitizer	NaSCN, KSCN, NH ₄ SCN, Ba(SCN) ₂ , ZnCl ₂ , Na ₂ SeO ₃
Sensitizer concentration	8.33~20.89 (mol/l)
Initiator	-
Light intensity	2000~9900 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
Reaction time	3hr

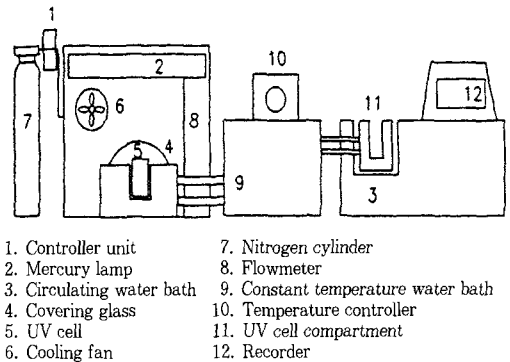


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus for photopolymerization.

흡수 스펙트럼의 변화를 10분 간격으로 관찰한 최대 흡광도 변화값과 감압 건조시켜 얻은 중합체의 중량과 의 점량곡선을 작성하여 산출하였다.

2.2.2 중합체의 분자량 측정

AN단일 중합체의 중량평균 분자량 M_w 을 구하기 위하여, 이 중합체를 dimethyl formamide에 용해시켜 30°C에서 점도계(미국 Brookfield 사, TC-500)로 고유점도를 구하고, 이 값을 점도 $[\eta]$ 와 중량평균분자량 M_w 관계식³⁸⁻⁴²에 대입해서 M_w 를 산출하였다.

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} \cdot \overline{M}_w^{0.72} \quad (4)$$

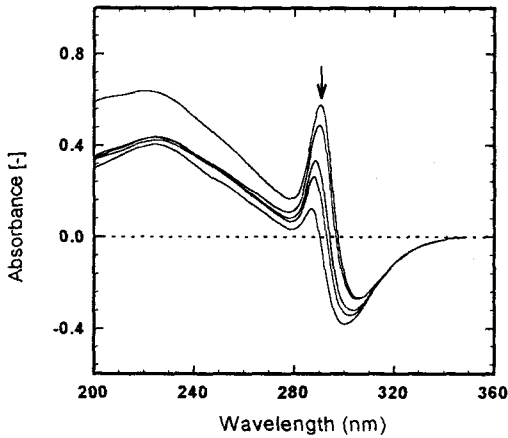


Fig. 2. UV absorption spectral changes of AN in 45% NaSCN with the various irradiation time at 50°C (0, 20, 40, 50, 180min from top to bottom with arrow).

2.2.3 중합체의 구조확인

중합체의 구조는 클로로포름 용제에 시료를 균일하게 용해시키고, 증발 건조하여 0.05mm 두께의 필름으로 제조하여 적외선 분광기(일본 Shimadzu 사제 FT-IR 8601 PC)에 넣고 KBr법으로 분석한 적외선 분광곡선으로부터 중합체의 구조를 확인하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 전화를

Fig. 2는 반응온도 50°C, 광에너지 4000 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, AN에 45% NaSCN을 첨가시킨 시료에 광조사 시간을 변화시켜 얻은 흡수 스펙트럼의 파장과 흡광도의 변화 값을 나타내었다. 시간이 경과할수록 최대 흡수 파장($\lambda=288\text{nm}$, Fig. 2의 화살표)이 일정한 간격으로 감소되었다. 이때, 얻어진 중합체의 무게를 측정하여 중합체의 전화율과 흡광도와와의 관계를 나타낸 검량선을 Fig. 3에 나타내었다.

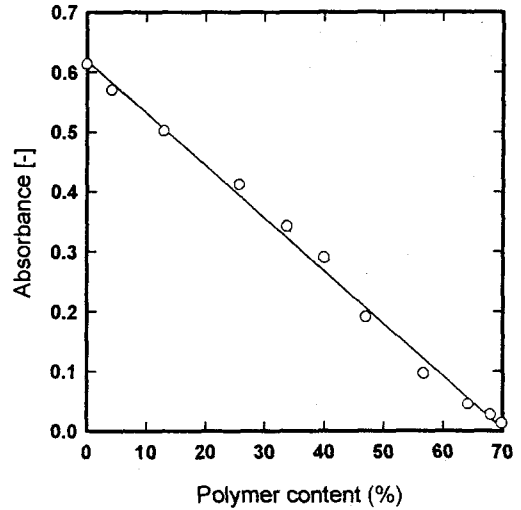


Fig. 3. Calibration curve for Absorbance vs. polyacrylonitrile(PAN) obtained with 45% NaSCN at 50°C.

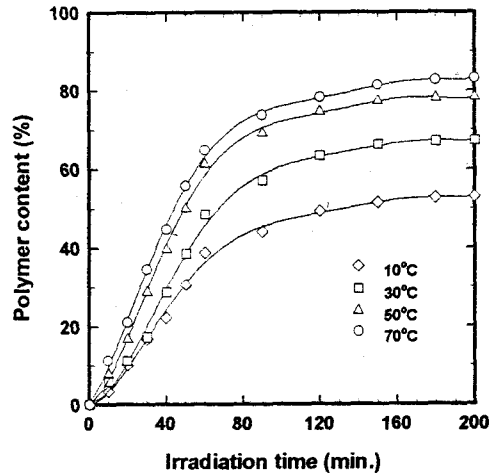


Fig. 4. Variation of conversion with different temperatures and irradiation times.

2. 반응온도

Fig. 4는 반응온도 50% NaSCN 첨가시 반응온도와 광조사시간 변화에 따른 전화율을 Fig. 3의 검량선을 이용하여 구한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 전화율은 반응온도와 반응시간에 비례하고, 반응시간

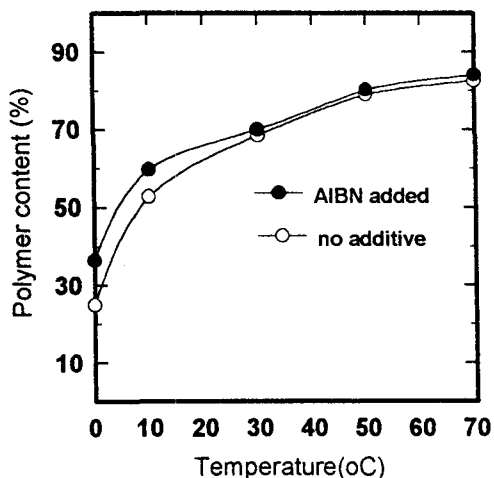


Fig. 5. Effect of reaction temperature on photopolymerization of AN.

은 60분까지 급격히 증가하다가 그 이후 180분 전후까지 완만히 증가하였으며, 반응온도는 50°C 이후에는 거의 변화가 없었다.

또한 Fig. 5와 같이 개시제로 AIBN을 첨가한 경우 개시제 없이 중합한 전환율과 거의 유사하므로, 가능한 여러가지 증감제를 사용하여 시제 없이 반응온도, 광증감제의 종류와 농도의 값으로 공업적으로 높은 전환율을 얻을 수 있다.

3. 무기염의 영향

반응온도 50% NaSCN 농도 변화에 따른 전환율과 중량 평균분자량(\bar{M}_w)을 Fig. 6에 나타내었다.

NaSCN 농도 40% 미만까지는 생성된 중합체(PAN)는 침전이 되어 슬러리 상태가 되는 불균일계로 된다. 무기염의 농도와 전환율은 선형관계가 있으나 분자량은 급격히 감소되어 약 30%에서 최소값 20.1×10^3 이고, 또한 40% 이상의 균일계에서는 무기염의 농도 증가에 따라 분자량은 급격히 증가되어 약 45%에서 최대값 48.7×10^3 이 되고, 그 이후 다시 감소되었다.

그러므로 NaSCN 40%의 불균일계에서도 전환율이 57.2%로 되고, 중합혼합물을 교반하는 데에도 불균

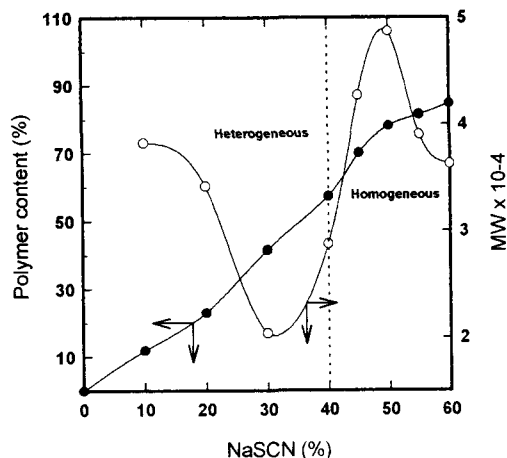


Fig. 6. Variation of conversion and M_w with various concentrations of NaSCN at 50°C.

Table 2. Results of Photopolymerization of AN in Various Solvents

Solvent	Conversion (%)	$M_w \times 10^{-4}$
NaSCN	78.0	4.87
KSCN	41.3	5.09
NH ₄ SCN	30.2	2.81
Ba(SCN) ₂	28.0	2.63
ZnCl ₂	16.4	3.17
Na ₂ SeO ₃	0.0	-

일계가 유리하여 공업적으로 이용이 가능하다.

Table 2는 AN의 단일광중합에 사용한 여러가지 광증감제의 영향을 알아보기 위하여 반응온도 50%, 반응시간 3시간에서 여러가지 증감제를 사용했을 때, 전환율과 분자량을 나타내었다. 표에서와 같이 전환율과 분자량은 NaSCN > KSCN > NH₄SCN > Ba(SCN)₂ > ZnCl₂ > Na₂SeO₃의 순으로 되어 Na₂SeO₃를 제외한 증감제가 중합활성을 나타내었고, 최적의 광증감제는 NaSCN임을 알 수 있다.

4. 적외선 분석

AN 3.58mol/l, NaSCN 45%, 반응온도 50°C, 반응시간 180분, 광에너지 9000 μ J/cm² 조건하에서 광

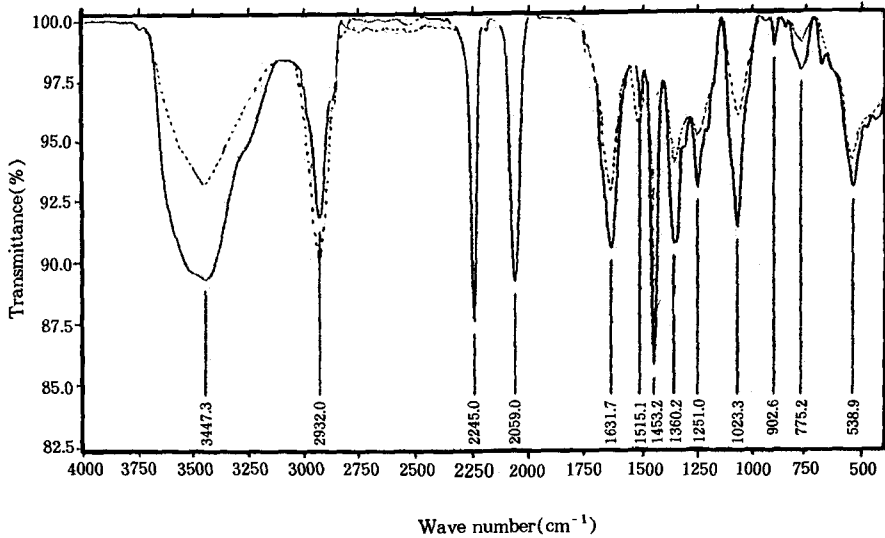


Fig. 7. IR spectrum of Polymer of AN photoinitiated by NaSCN.

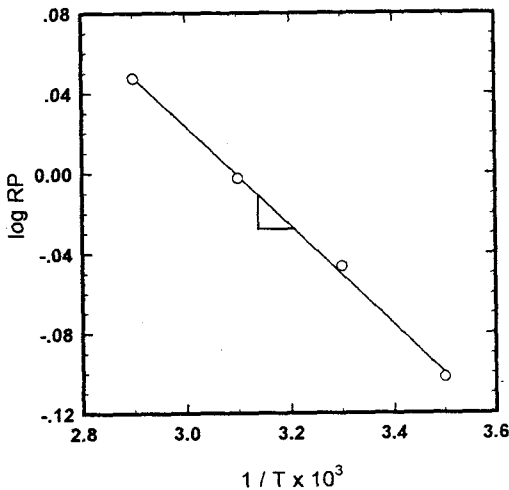


Fig. 8. Plot of $\log R_p$ vs. $1/T$ on 45% NaSCN-induced photopolymerization of AN.

중합시킨 중합체를 KBr법으로 적외선 분광분석한 결과를 Fig. 7(점선은 비교시료)에 나타내었다.

1454cm^{-1} 에 지방족 CH_2 신축진동흡수, 2245cm^{-1} 에 지방족 $\text{C}=\text{N}$ 신축진동흡수, 2940cm^{-1} C-H굽힘 진동흡수로 AN의 단일 중합체임을 확인할 수 있다.

5. 중합속도식

NaSCN 농도에 대하여 중합속도와 반응온도 변화에 따른 Arrhenius 도해(Fig. 8)로부터 구한 NaSCN의 조성별 평균 활성화에너지는 1.33kcal/mol 이다. 이 값은 열용액 중합에 비하여 아주 낮은 값이므로, 낮은 온도에서 중합이 가능함을 알 수 있다.

또한 NaSCN의 농도와 반응 온도변화에 대한 전하율과 분자량 변화값을 Table 3에 나타내었다.

Fig. 4와 Table 2~3을 참조하여 AN의 광중합에서 반응온도는 50°C , 반응시간도 3시간의 반응조건에서 다른 증감제에 비하여 가장 전하율이 높은 50%의 NaSCN에서 분자량이 가장 높아서 공업화에 유리한 최적의 반응조건임을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 AN의 단일중합에서 에너지 변화($2000\sim 9900\mu\text{J}/\text{cm}^2$)에 따른 중합속도의 영향을 나타낸 것으로 그림에서 얻는 직선의 기울기를 에너지변화에 대한 중합속도식의 지수값으로 정하였다. 그림에서 지수값은 0.49이다.

Fig. 10은 증감제의 농도가 일정하고, 단량체 AN의 농도 $0.28\sim 0.88\text{mol/l}$ 에서 중합속도의 변화를 나

Table 3. Conversion and Molecular Weight of AN Photopolymerization

NaSCN(%)	Temperature (°C)	Conversion (%)	$M_w \times 10^{-4}$
45	10	44.1	8.49
	30	60.5	5.21
	50	69.9	4.27
	70	73.0	3.24
50	10	52.7	6.58
	30	67.0	3.82
	50	78.0	4.87
	70	82.6	2.97
55	10	55.5	5.91
	30	70.0	2.48
	50	81.4	3.90
	70	85.0	2.03
60	10	58.3	5.29
	30	72.9	2.19
	50	84.7	3.62
	70	88.4	1.82

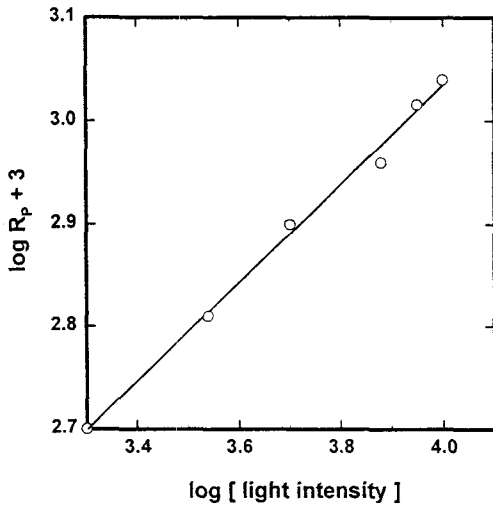


Fig. 9. Relationship between $\log R_p$ and $\log [E]$ ($[AN] = 3.79 \text{ mol/l}$, $[NaSCN] = 1.24 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, $T = 50^\circ \text{C}$, $\text{time} = 180 \text{ min}$).

타낸 것이다. 그림에서 지수값은 0.82를 얻었다.

Fig. 11은 증감제인 NaSCN의 중합속도 의존성을 알아보기 위하여 NaSCN의 농도가 8.33~18.5mol/l

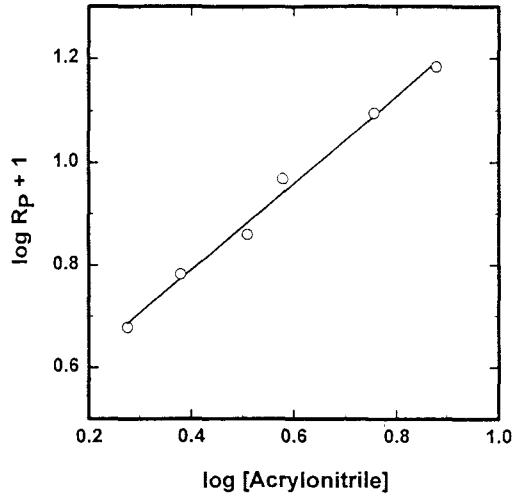


Fig. 10. Relationship between $\log R_p$ and $\log [AN]$ ($[NaSCN] = 1.25 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, $T = 50^\circ \text{C}$, $\text{time} = 180 \text{ min}$).

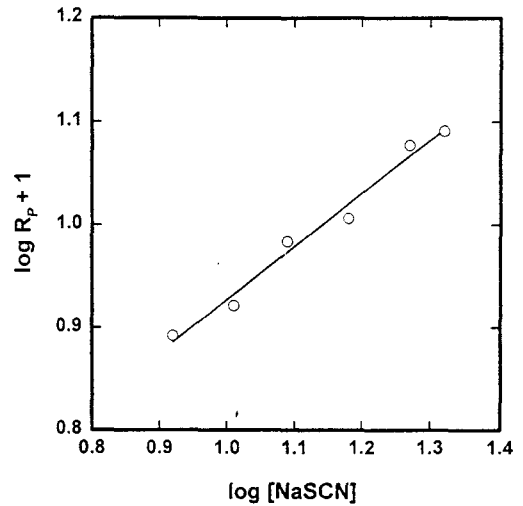


Fig. 11. Relationship between $\log R_p$ and $\log [NaSCN]$ ($[AN] = 3.79 \text{ mol/l}$, $T = 50^\circ \text{C}$, $\text{time} = 180 \text{ min}$).

로 변할 때 중합속도를 나타낸 것으로 그림에서 지수값은 0.52이다.

AN의 단일중합의 일반적인 속도모델식을 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = k[M]^\alpha [I]^\beta [S]^\gamma \exp(-E/RT) \quad (5)$$

k : 전파반응속도상수(1/mol·s)

M : 단량체 농도(mol/l)

I : 빛의 세기($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)

S : 증감제의 농도(mol/l)

따라서 증감제 50%의 NaSCN을 사용하고, 반응온도 50°C, 반응시간 3시간에서 산출한 모델식은 다음과 같다.

$$R_2 = 0.0142[M]^{0.82}[I]^{0.49}[S]^{0.52} \exp(-1.33/RT) \quad (6)$$

V. 결 론

AN 단량체의 농도 1.89~7.58mol/l, 반응온도 10~70°C, 광에너지 1000~9900 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 증감제 종류(NaSCN, NH₄SCN, Ba(SCN)₂, Na₂SeO₃, ZnCl₂) 및 농도를 변화시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 광증감제의 농도에 관계없이 반응온도 50°C, 반응시간 3시간에서 균일한 분자량 분포를 얻을 수 있다.

2. 반응온도 50°C, 반응시간 3시간, 광증감제의 농도 50%에서 전화율은 NaSCN > KSCN > NH₄SCN > Ba(SCN)₂ > ZnCl₂ > Na₂SeO₃ 순이다.

3. 광증감제로 50%의 NaSCN, 반응온도 50°C, 반응시간 3시간에서 다음과 같은 중합모델식을 구하였다.

$$R_p = 0.0142[M]^{0.82}[I]^{0.52}[S]^{0.49} \exp(-1.33/RT)$$

참 고 문 헌

1. S. P. Pappas, "Encyclopedia of polymer science and Engineering", John Wiley & Sons, 1988.
2. G. E. Green and S. A. Zahir, *J. Macromol. Sci., Part C* **21**, 187 (1982).
3. G. A. Delzenne, *Adv. photochem*, **11**, 1 (1979).
4. S. P. Pappas, "UV curing : Science and Technology", Norfolk, 1985.
5. G. A. Senich and R. E. Florin, *J. Macromol. Sci., Part C* **24**, 239 (1984).
6. C. G. Roffey, "Photopolymerization of Surface Coatings", Wiley-Interscience, New York, 1982.
7. S. Lenk and P. L. Nayak, "Polymeric materials Encyclopedia", CRC press, 1996.
8. "최신플라스틱 재료", 대광서림, 1986.
9. N. Sakota, *J. Chem. Soc.*, **72**, 975 (1975).
10. P. Ghosh and P. S. Motra, *J. Polym. Sci.*, **13**, 921 (1975).
11. F. Takemura, *Polym. J.*, **20**, 7 (1988).
12. Y. Shimosak and Y. Uno, *Kbuushi Ronbunshi*, **39**, 12 (1982).