

Acrylonitrile과 Methyl acrylate 의 수계 Redox 공중합에 있어서 Polyvinylpyrrolidone의 영향

김 홍 성, 이 신 희*, 이 명 환, 박 수 민**

밀양산업대학교 전섬유학과, *한일합섬(주) 기술연구소, **부산대학교 공과대학 섬유공학과

아크릴로니트릴과 메칠아크릴레이트의 수계 redox 공중합계에 있어서 중합 수용액내에 첨가된 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 에 의한 단량체의 수용액내 분산 효과와 이에 따른 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 공중합체의 중합에 미치는 영향을 조사하였다. 중합은 PAN 공중합체의 sulfite-chlorate redox 중합을 위한 보편적인 조건에서 PVP를 단량체 중량대비 3% 이하로 중합용액에 용해시켰다. 결과의 고찰은 이 중합계에 있어서 몇몇 반응조건의 가정에 의하여 동력학적 반응기구를 제안하였고, 이에 따라 중합속도와 중합도의 관계 그리고 중합계내의 성분에 의한 연쇄이동상수식을 응용하여, 반응시간에 따른 중합을 (Fig. 1) 과 중합속도, 촉매 및 PVP의 첨가량에 따른 중합속도(R_p), 성장과 정지반응속도상수비(K_p^2/K_t), 개시반응속도상수(K_d), 그리고 중합도(P_n) 와 중합활성화에너지를 각각 구하여 PVP가 PAN 공중합계에 미치는 영향을 고찰하였다.

중합수용액중의 PVP의 존재는 단량체의 수용해성을 증가시키고 동시에 용액내 단량체滴을 유화·분산시키므로써 개시반응속도를 증가시키고 개시 radical 도입기간을 단축시켜 결과적으로 공중합체의 중합도를 감소시켰으며 그 중합율과 특히 중합속도에 있어서 현저한 증가를 나타내었다.

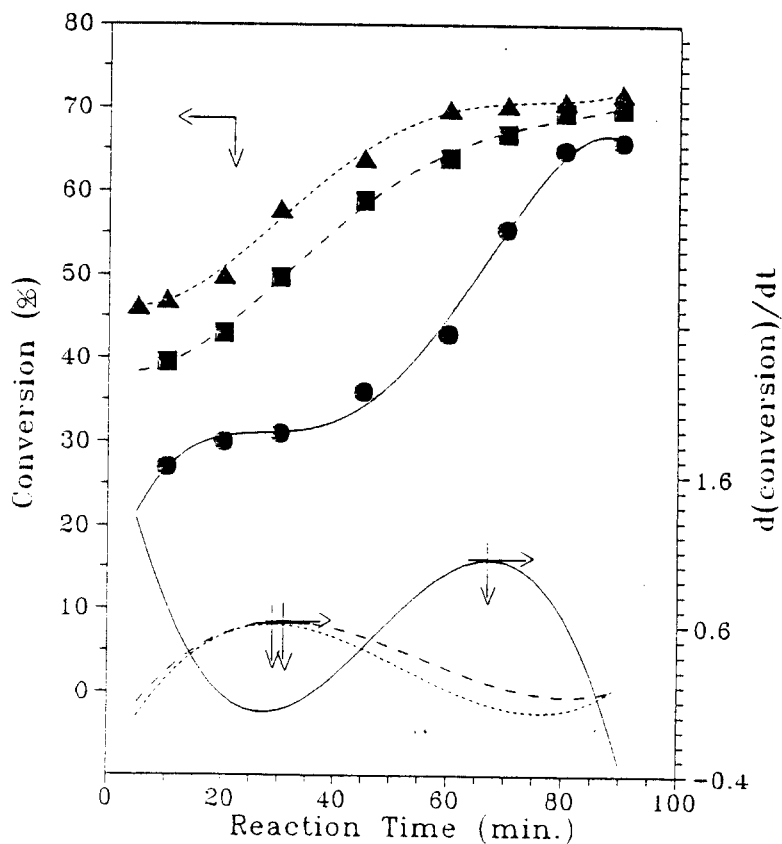


Fig. 1 (A) Plots of percentage conversion versus reaction time for polymerization of AN and MA at 60°C ; [AN] 2.4968 mol L⁻¹, [MA] 0.1338 mol L⁻¹, [NS] 9.14×10^{-2} mol L⁻¹, [NC] 5.4115×10^{-3} mol L⁻¹ ; ● : [PVP] none, ■ : [PVP] 4×10^{-6} mol L⁻¹, ▲ : [PVP] 12×10^{-6} mol L⁻¹. (B) Plots of $d(\text{conversion})/dt$ versus reaction time ; Line — : [PVP] none, Line - - - : [PVP] 4×10^{-6} mol L⁻¹, Line ⋯ : [PVP] 12×10^{-6} mol L⁻¹.