

Kinetic Studies of the Polymerization of Nylon 6-PEG Block Copolymer through *in situ* Anionic Polymerization

홍대성, 김갑진
경희대학교 섬유공학과

본 연구에서는 *in situ* 음이온개환중합법에 기초를 둔 RIM공정을 통해 나일론 6-PEG 블록 공중합체를 얻기 위한 중합속도, 결정화속도, 중합수율, PEG 함량등 기초적인 data를 얻음으로써 RIM공정에 의한 나일론 6-PEG triblock 또는 diblock copolymer를 제조하는 새로운 방법을 확립하고 제조된 공중합체의 섬유 및 엔지니어링 플라스틱으로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

Carbamoyl기를 갖는 중합개시제인 hexamethylene dicarbamoyl dicaprolactam(HDC), tolylene dicarbamoyl dicaprolactam(TDC) 그리고 cyclohexyl carbamoyl caprolactam(CCC)을 합성한후 PEG-diamine (분자량 2000) 과 PEG-diamine 몰수의 2배의 중합개시제와 중합촉매(sodium caprolactamate)를 가입하여 중합을 행한다. 이때 반응조 안과 바깥에 위치한 K-type thermocouple을 통해 중합이 경과함에 따른 중합물내의 온도와 주변온도의 시간에 따른 변화를 측정하였다.

다양한 중합조건에서 얻어진 시간에 따른 중합조내의 온도변화는 다음식과 같이 중합발열, 결정화 발열, 열전달에 의한 열 손실에 기인한 것이다.

$$T(t) = T_0 + \Delta T(t) = T_0 + (\Delta T)_p + (\Delta T)_c - (\Delta T)_{loss} \quad (1)$$

여기서 T_0 는 초기 중합온도이고 $(\Delta T)_p$ 는 중합 발열, $(\Delta T)_c$ 는 생성된 고분자의 결정화, $(\Delta T)_{loss}$ 는 열 전달에 기인되는 온도변화이다.

중합발열에 의한 온도증가는 Malkin등이 제안한 식을 수정하여 사용하였다.

$$(\Delta T)_p = \int \left(\frac{dT}{dt} \right)_p dt$$

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_p = (1-P) \cdot \frac{\Delta H_p}{C_p} \cdot \frac{d\beta}{dt} = (1-P) \cdot \frac{\Delta H_p}{C_p} \cdot A_0 \exp(-E/RT)(1-\beta)^n (1+B_0\beta) \quad (2)$$

여기서 P 는 PEG-diamine의 무게분율, β 는 중합률, B_0 는 자동촉매 상수 그리고 ΔH_p 는 CL의 중합 엔탈피(33 cal/g)이며 반응이 일어나는 온도범위내에서 거의 일정한 값을 갖는다. C_p 는 반응혼합물의 열용량이다. C_p 는 중합률에 따라 변하므로 실험하는 온도범위내에서 열용량이 거의 일정한 값($C_{p,CL}=0.5860$ cal/g·K, $C_{p,nylon\ 6}=0.6812$ cal/g·K and $C_{p,PEG}=0.495$ cal/g·K)을 갖는다는 가정하에서 $C_p=(1-P)(1-\beta)C_{p,CL}+(1-P)\beta C_{p,nylon\ 6}+PC_{p,PEG}$ 로 표현할 수 있다.

결정화 발열에 의한 온도증가는 Avrami식을 수정하여 사용하였다.

$$(\Delta T)_c = (1-P) \cdot \frac{\Delta H_c}{C_p} \cdot \beta \cdot X_e \left\{ 1 - \exp[-K(t-\theta)^{n_c}] \right\} \quad (3)$$

여기서 ΔH_c 는 순수 나일론 6의 결정화 엔탈피(49.5 cal/g), θ 는 결정화 유도기간, n_c 는 Avrami지수, K 는 결정화 속도상수, X_e 는 평형결정화도로 약 0.4로 하였다. 또한 완전치 못한 단열로 열전달에 의한 열손실은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\Delta T)_{loss} = \frac{U}{C} \int_0^{(\beta)} (T - T_{amb}) dt \quad (4)$$

여기서 U 는 열전달 계수, T_{amb} 는 반응기 옆면의 주위온도이다.

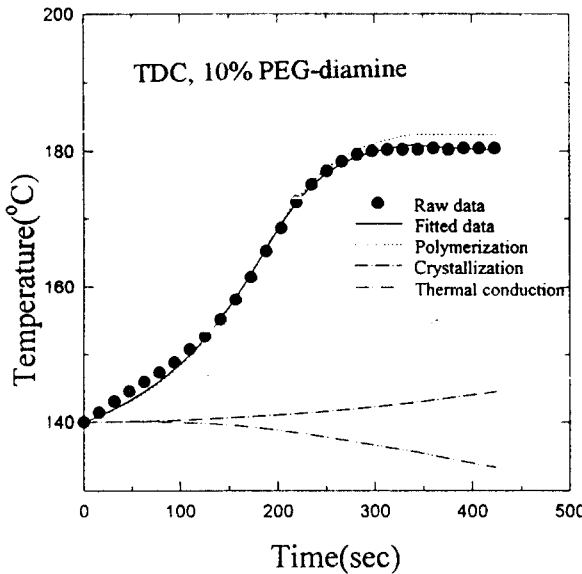


Fig. 1. Typical example of kinetic model predictions versus adiabatic data.

비등온중합, 결정화 및 열손실을 표현하는데 적절한 속도 parameter들은 식(2), (3), (4)을 사용하여 nonlinear least-squares curve fitting방법에 의해 구했다. Fig.1은 curve fitting 결과중 하나를 도시한 것으로 이론식과 실험결과가 일치함을 보인다.

중합에 의한 속도 parameter는 중합속도가 느린 활성제일수록 큰 활성화에너지를 가짐을 알 수 있었고 자동촉매 parameter는 6.5 전후의 값을 갖는다. 반응차수는 개시제로 CCC를 쓰는 경우가 약 1.5이고 HDC와 TDC경우는 2.2전후의 값을 갖는다. 이와 같은 차이는 활성제의 functionality 차이에 기인한 것으로 보인다.