

Vinyl acetate의 저온 광유화중합(II)

-음이온계면활성제-

마석일, 구동훈
인하대학교 섬유공학과

Photo-Emulsion Polymerization of vinyl acetate(II)

-Using Anionic Surfactant-

Souk Il Mah and Dong Hun Koo

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서론

산업용섬유로서 그 용도가 확대될 것으로 예상되는 고강도 고탄성을 폴리비닐알코올(PVA)섬유를 얻기 위해서는 먼저 분지구조가 없으며 고분자량의 PVA의 합성이 요구된다. 고분자량의 PVA를 얻기 위해서는 우선 고분자량의 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 얻고 이를 비누화하여야 하는데 비공역형인 단량체인 비닐아세테이트(VAc)는 중합의 연쇄담체인 라디칼의 활성이 너무 커서 중합반응 중 고분자로의 연쇄이동반응이나 정지반응을 일으켜 분자량이 적거나 분지구조를 갖는 고분자가 얻어지기 쉬울 뿐 아니라 중합 후 비누화 반응을 행할 때 에스테르 연결부위에서 가수분해 반응에 의해 상당한 분자량 감소가 일어난다. 이러한 연쇄이동이나 정지반응을 억제하기 위해서는 저온중합이 요구되나 일반적인 저온 라디칼중합으로서는 중합반응속도가 낮아 실용적인 의미를 갖는 합성방법을 찾기 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 저온에서도 실용적인 의미를 가질 정도의 중합속도를 나타내는 중합계로서 저온 광유화중합계를 채택하여 중합을 행하였다. 유화제로서는 음이온계면활성제를 사용하였으며 유화제농도 등의 중합조건이 생성고분자의 구조에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

VAc(aldrich)는 NaOH 5%수용액으로 수차례 세정후 증류수로 세척하고 건조한 것을 감압증류하여 사용했다. 음이온 유화제인 Poly(oxy ethylene)₁₀ nonyl phenyl ether ammonium sulfate(순도99%)(동남합성), 개시제인 K₂S₂O₈(시약 특급, Shinyo Pure Chemicals)는 정제하지 않고 그대로 사용했다.

2.2 중합

등근바닥 플라스크에 물, 유화제, VAc, 개시제를 넣고 고진공의 진공 라인 상에서 탈기한 후 봉관하였다. 소정의 온도로 조절된 수조에 중합관을 설치한 후 교반하면서 유화상태를 유지시키고 500W 고압수은등에서 나오는 자외선을 조사하면서 중합을 진행시켰다. 소정 시간 중합 후 150ml 물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 약 1g을 첨가해서 고분자 응집체를 얻었다. 얻어진 PVAc를 증류수로 철저히 수세한 후 진공 하에 3일동안 건조했다.

2.3 점도측정

PVAc점도는 acetone 10ml에 PVAc고분자0.05g을 녹이고 30°C에서 희석을 위한 큰 저장 bulb를 가진 개량 Ubbelode viscometer로 측정하고 다음 식을 이용하여 중합체의 수평균중합도를 구하였다.

$$[\eta] = 4.1 \times 10^{-1} \overline{Pn}^{0.72} \quad 1)$$

PVAc를 비누화하여 얻어진 PVA의 수평균 중합도는 물10ml에 PVA고분자 0.05g을 120°C에서 녹이고 천천히 식힌 후 30°C에서 동일한 점도계를 사용하여 다음 식을 사용하여 결정하였다.

$$[\eta] = 45.3 \times 10^{-3} M^{0.64} \quad 2)$$

2.4 PVAc의 비누화

CH_3OH 20ml에 PVAc 1g을 녹인 후 5wt%NaOH의 CH_3OH 용액 5ml를 가하고 5시간동안 교반하여 석출된 PVA를 CH_3OH 으로 철저히 세척한 후 진공 건조한다.¹⁾

3.결과 및 고찰

Fig 1.은 광유화중합의 시간-수율곡선을 나타낸 것이다. 유화제의 농도가 다른 3중합계 모두 유화제 농도에 관계없이 광 조사시간이 증가함에 따라 수율이 증가하여 중합시간 90분이면 수율100%에 도달함을 알 수 있는데 유화제의 양이 증가함에 따라 유도기간은 늘어나나 중합속도는 증가함을 보이고 있다. 이러한 현상은 Smith-Ewart 이론³⁾과 일치하는 것이다. 정량분석을 위해 세 곡선을 미분해서 Rp(중합속도)를 구하고 그 결과를 Fig. 2.에 보였는데 중합속도는 유화제 농도에 0.4승에 비례한다. 일반적으로 유화중합에 있어 중합속도의 유화제농도 의존성은 보고자에 따라 큰 차이를 보이고 있는데 이는 중합기구와 관련하여 상세하게 검토할 가치가 있는 것으로 판단된다.

Fig 3.에 유화제농도가 다른 중합계에서 생성 고분자의 수평균 중합도가 유화제 농도에 의해서 어떠한 영향을 받는가를 보인 것이다. 모든 중합계에서 수율이 증가하면 중합도가 증가하는 현상을 나타내나 수율이 90%를 넘어서면 오히려 중합도가 줄어드는 현상을 보이고 있는데 이에 대해서는 더욱 상세한 연구를 진행하면서 검증할 필요가 있다. 유화제 양이 다른 두 중합계의 수평균 중합도를 비교할 때 생성 고분자의 수평균분자량의 유화제농도 의존성이 그렇게 큰 것으로는 보이지 않는다.

Fig 4.는 중합도가 5500인 PVAc를 가수분해 시켜서 얻어진 PVA의 점도결과를 보인 것인데 종축의 절편으로부터 얻어진 고유점도 값 114로부터 계산으로 얻은 PVA의 수평균 중합도는 4800이었으며 아래 식으로 계산된 중합체의 가지화도(D.B.) 값은 0.15로서 매우 낮은 값을 알 수 있었다.

$$D.B. = \frac{\text{중합된 PVAc의 수평균 중합도}}{\text{중합된 PVAc를 검화시킨 PVA}} = \frac{5500}{4800} - 1 = 0.15$$

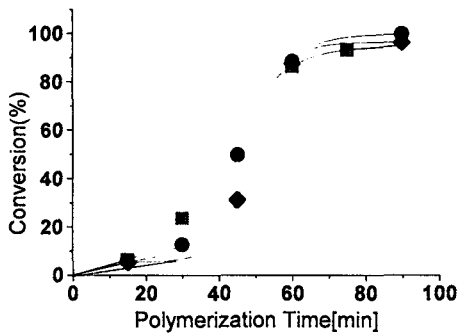


Fig 1. Time-Conversion Curves of VAc under various surfactant concentrations at 0°C.
 H₂O : 10ml , VAc : 5ml ,
 KPS : 0.0073g, Surfactant :
 ■ 0.0125g, ● 0.025g , ◆ 0.05g

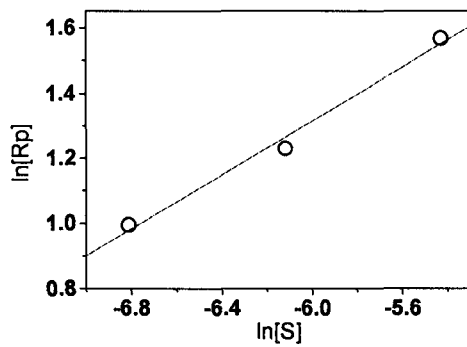


Fig 2. Relationship between Rp and surfactant concentration ;
 $R_p \propto [S]^{0.4}$

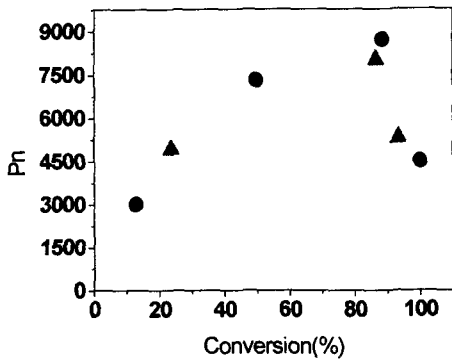


Fig 3. Relationship between conversion and number average Degree of Polymerization , Surfactant :
● 0.025 ▲ 0.0125

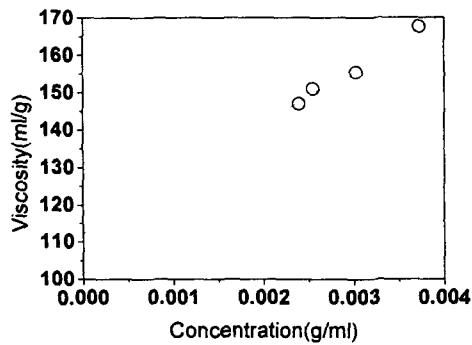


Fig 4. Viscosity Measurement of PVA, saponified from PVAc having Pn of 5500 Measured at 30°C Value of Intrinsic Viscosity obtained from the intercept of y axis: 114

4. 결론

음이온계면활성제와 KPS를 개시제로 사용하여 저온에서 광유화중합을 행하고 중합 조건과 생성고분자의 구조를 검토하였는 바 중합속도도 높고 분지구조가 적으며 고분자량의 PVA를 얻을 수 있음을 확인하였다.

5.Reference

- 1)일본 고분자 화학 , 17 , 1 , 1960
- 2)M. Matsumoto , Y. Ohyanagi , Kobunshi Kagaka , chem. High polym. 17 , 191 , 1960
- 3)Wendell V. Smith and Roswell H. Ewart , J. chem. physics, 16 , 592 , 1948