

나일론 6섬유 매트릭스중에서 아크릴산의 기상 무촉매 중합

조 의 환 · 신 재 섭

한국 과학원 화학과

(1979년 2월 16일 접수)

Vapor Phase Non-Catalytic Polymerization of Acrylic Acid in Nylon 6 Fiber Marix

Iwhan Cho and Jae-Sup Shin

*Department of Chemistry
Korea Advanced Institute of Science
Seoul 131, Korea*

(Received February 16, 1979)

Ceresa¹는 poly (methyl methacrylate) 시료를 클로로포름으로 기상팽윤시킬 때, 팽윤에 의한 중합체 시료의 중량증가는 어느 시간을 지나면서 급격히 증가하며, 이때 중합체 시료의 분자량이 감소한다고 보고하였다. 이 현상을 용매에 의한 팽윤시, 용매에 의한 균열(solvent cracking)에 의하여 모세관이 형성되며, 따라서 용매 증기의 중합체 시료 속으로의 확산속도가 증가하기 때문이라고 보도되었다. 이때 만약 용매로써 중합할 수 있는 단위체를 사용하면 균열이 일어날 때 중합체 사슬의 절단에 의하여 형성되는 라디칼에 의하여 중합이 진행되며, 따라서 생성된 중합체는 블록공중합체가 된다고 보고되었다. Ceresa가 사용한 단위체로는 아크릴로니트릴, 스티렌, 아크릴산 에틸등이 있다^{2,3,4,5}.

저자들은 나일론 6섬유에 대한 아크릴산의 기상 그래프트 공중합 반응에 대한 실험을 진행시키는 가운데⁶ 이러한 반응이 촉매 없이도 진행되는 것을 관찰하였고, 그 생성되는 중합체가

블록 공중합체 일 것이라고 생각하여, 이러한 중합반응과 그 생성 중합체의 구조를 고찰하였다.

중합반응은 저자들이 이미 보고한 방법⁶으로 진행시켰고 그 결과를 Table I에 정리하였다. 중합반응에서 얻어진 시료는 70°C의 진공건조기에서 3시간 동안 건조하여 중량증가를 측정한다. 다시 끓는 물에서 6시간 동안 처리하여 아크릴산의 단독 중합체를 추출 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 시료는 다시 진공건조기에서 70°C로 3시간 동안 건조시키고 중량증가를 측정하였다. 이렇게 하여 얻은 시료는 그 공중합체의 구조를 측정하기 위하여 다음과 같은 분별 침전을 진행시키고, 분별된 중합체 시료를 분석하였다. 무게를 측정한 시료는 우선 200ml의 85% 포름산에 완전히 용해시킨 다음 200ml의 증류수를 가하여 재침전 시켰다. 침전물은 여과 분리하여 증류수로 여러번 세척한 다음 70°C에서 진공 건조하였다. 이 시료의 적외선 스펙트럼을

Table I. Polymerization of Acrylic Acid in Vapor Phase Swelling of Nylon 6 Fiber with Acrylic Acid^a

Experimental Number	Reaction Time (hr)	Sample Weight (g)	A ^b	B ^c	C ^d
EX 1	1	0.6217	0.7025 (13%)	0.6466 (4%)	0.6209
EX 2	2	0.6433	0.8426 (31%)	0.6819 (6%)	0.6427
EX 3	3	0.6678	0.9082 (36%)	0.7413 (11%)	0.6670
EX 4	4	0.6643	0.9632 (45%)	0.7972 (20%)	0.6639
EX 5	5	0.6742	0.9978 (48%)	0.8360 (24%)	0.6738
EX 6	6	0.7108	1.0733 (51%)	0.9454 (33%)	0.7099
Ex 7	7	0.6339	0.9699 (53%)	0.8621 (36%)	0.6334

a Reaction temperature, 80°C.

b Total weight after the reaction. The percent increase in weight are shown in parentheses.

c Total weight after hot water-extraction.

d The weight of nylon sample after the reprecipitation from formic acid.

적은 결과 $1,730\text{cm}^{-1}$ 에 어떠한 흡수도 관찰할 수 없었고 또한 그 무게도 처음 사용한 나일론 6의 시료와 거의 일치하는 것으로 보아 거의 순수한 나일론 6의 단독 중합체임을 확인하였다. 다음 재침전시 침전되지 않은 부분 즉 포름산과 물에 녹아 있는 중합체는, 여과액과 침전물의 세척에 사용한 물을 모두 모아 진공 증발 시킴으로서 분리할 수 있었고, 이 중합체를 적외선 스펙트럼으로 확인한 결과 거의 순수한 아크릴산의 단독 중합체임을 알았다. 이 실험 결과는, 이러한 기상 그래프트 중합반응에 의하여 합성된 중합체가 계속적인 추출이나 세척에 의하여 추출되지 않는다 하여도 Ceresa가 보고한 것과 같은 공중합체가 아니며 단순한 physical entanglement에 의한 단독 중합체의 혼합물일 수도 있다는 것을 말하고 있다.

그러면 어떻게 하여 나일론 6의 매트릭스 중에서 아크릴산의 단독 중합체가 생성할 수 있는가 하는 문제가 남게 되는데 이러한 중합반응 메커니즘에 대하여는 저자들의 연구실에서 계속 추구중에 있다.

인 용 문 헌

1. R. J. Ceresa, *Amer. Chem. Soc., Division of Polymer Chemistry, Polymer Preprint*, **2**, (2), 348(1961).
2. R. J. Ceresa, *Polymer*, **1**, 397(1960).
3. R. J. Ceresa, *Polymer*, **1**, 488(1960).
4. R. J. Ceresa, *Polymer*, **2**, 213(1961).
5. R. J. Ceresa, *Polymer*, **1**, 477(1960).
6. 조의환, 김진백, *Polymer(Korea)*, **1**, 93(1977).