

## 음이온중합에 의한 부분물작용분해PMMA저중합물의 합성

김정희, 우균, 최정혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》증보판 제13권 173페이지)

부분물작용분해PMMA저중합물은 용매에 쉽게 풀리고 다른 중합물들과의 상용성이 좋 으면서도 반응성기능단을 가지고있는것으로 하여 칠감, 접착제 등의 첨가제로 널리 리용되고있다.[1] 지금까지 음이온중합에 의한 부타디엔, 클로로프렌, 아크릴로니트릴, 디메틸실록 산 등의 저중합물을 합성한 연구결과[2, 3]는 발표되었지만 부분물작용분해PMMA저중합물을 음이온중합법으로 합성한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 MMA를 가성소다로 물작용분해하고 이때 생긴 메타놀을 사슬이동제로, 가성소다를 음이온중합촉매로 하여 부분물작용분해PMMA저중합물을 합성하였다.

## 실험 방법

항온조에 3구플라스크를 설치한 다음 일정한 량의 MMA, 증류수, 가성소다를 넣고 일정한 온도에서 60r/min의 속도로 교반하면서 물작용분해시켰다.

분해률은 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8100》)를 리용하여 메타크릴산의 특성흡수 파수  $1560\text{cm}^{-1}$ 에서의 변화를 메틸렌기의 파수와 비교정량하여 평가하였다.

얻어진 물작용분해물용액에 가성소다를 첨가하고 일정한 시간동안 가열한 다음 방치하여 음이온중합시켰다.

생성물의 분자량은 모세관점도법으로 측정하였다.

## 실험결과 및 해석

1) MMA의 물작용분해률에 미치는 몇가지 인자들의 영향

가성소다의 영향 MMA 1mol과 증류수 40g을  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 4h동안 반응시킬 때 가성소다량에 따르는 MMA의 물작용분해률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 가성소다의 량이 많아질수록 MMA의 물작용분해률은 급격히 커지다가 0.3mol이상에서는 서서히 커진다.

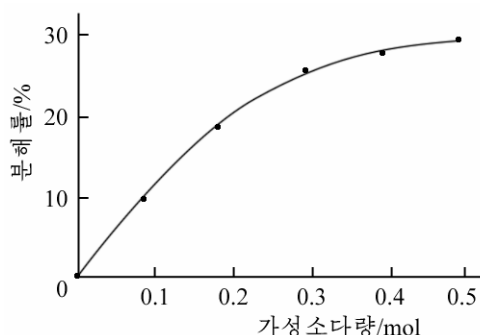


그림 1. 가성소다량에 따르는 MMA의 물작용분해률변화

증류수량의 영향 증류수의 량에 따르는 MMA의 물작용분해률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 증류수량이 많아질수록 MMA의 물작용분해률이 급격히 증가하다가 30g이상에서는 변화가 거의 없다.

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 MMA의 물작용분해률변화는 그림 3과 같다.

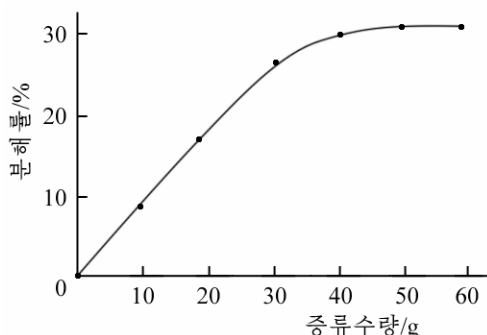


그림 2. 증류수량에 따르는 MMA의 물작용분해률변화

MMA 1mol, 가성소다 0.3mol, 반응온도 80℃, 반응시간 4h

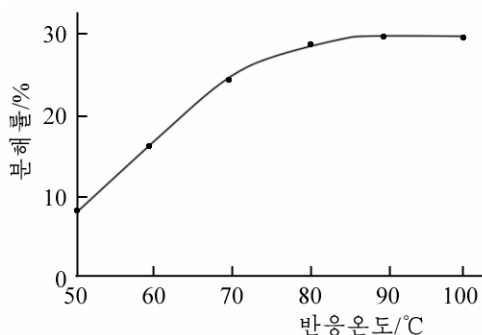


그림 3. 반응온도에 따르는 MMA의 물작용분해률변화

MMA 1mol, 증류수 40g, 가성소다 0.3mol, 반응시간 4h

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 물작용분해률은 급격히 커지다가 80℃이상에서는 변화가 거의 없다.

반응시간의 영향 MMA 1mol, 증류수 40g, 가성소다 0.3mol을 80℃에서 반응시킬 때 반응시간에 따르는 MMA의 물작용분해률변화는 그림 4와 같다.

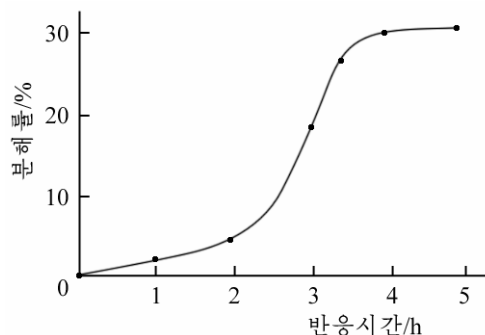


그림 4. 반응시간에 따르는 MMA의 물작용분해률변화

그림 4에서 보는바와 같이 MMA의 물작용분해반응에서는 반응초기에 2.5h까지의 유도기를 거친 다음 물작용분해률이 급격히 커지다가 4h이상에서는 거의 변하지 않는다.

실험결과로부터 물작용분해률에 영향을 미치는 기본인자는 가성소다이며 가성소다 0.3mol, 증류수 40g을 첨가하여 80℃에서 4h동안 물작용분해시킬 때 분해률은 30%정도라는것을 알수 있다.

## 2) 부분물작용분해MMA의 중합률에 미치는 반응조건의 영향

반응시간의 영향 물작용분해률이 30%인 부분물작용분해MMA에 음이온중합촉매로 가성소다를 3%, 사슬이동제로 메타놀을 40% 첨가하고 70℃에서 중합시킬 때 반응시간에 따르는 중합률변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 반응시간은 3h이면 충분하다.

반응온도의 영향 각이한 온도에서 3h동안 중합시켰을 때 중합률변화는 표 1과 같다.

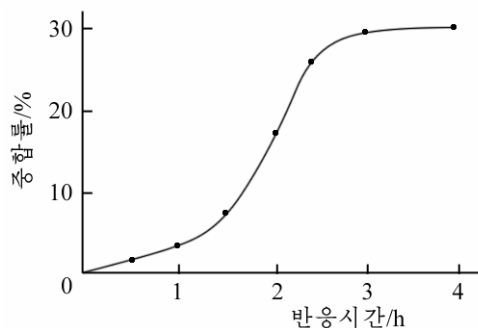


그림 5. 반응시간에 따르는 중합률변화

표 1. 반응온도에 따르는 중합률변화

반응온도/℃	50	60	70	80	90
중합률/%	11.4	23.7	30.1	33.5	39.8

화되면서 용해특성이 나빠진다.

촉매량의 영향 부분물작용분해MMA에 메타놀을 40% 첨가한 조건에서 70℃에서 3h동안 중합시킬 때 촉매량에 따르는 중합률변화는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 음이온중합촉매인 가성소다의 첨가량이 많아질수록 중합률은 커지다가 3%이상에서는 변화가 거의 없다.

사슬이동제함량의 영향 사슬이동제함량에 따르는 중합물의 점도평균분자량변화는 표 2와 같다.

표 2. 사슬이동제함량에 따르는 중합물의 분자량변화

사슬이동제함량/%	30	35	40	45
분자량	10 500	6 700	3 000	2 700

표 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 중합률은 커진다. 반응온도가 80℃이상일 때에는 중합열에 의한 과열현상이 나타나 중합물이 겔

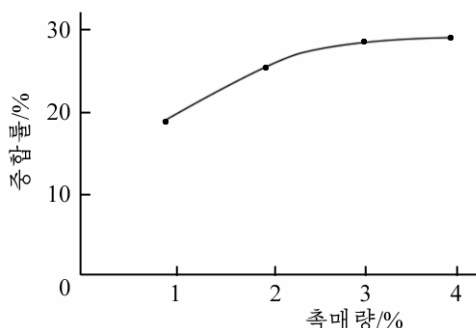


그림 6. 촉매량에 따르는 중합률변화

표 2에서 보는바와 같이 사슬이동제함량이 많아짐에 따라 중합물의 분자량이 급격히 감소한다. 중합물의 응용특성과 관련하여 사슬이동제함량을 40%로 하였다.

## 맺 는 말

MMA 1mol에 증류수 40g, 가성소다 0.3mol을 첨가하고 80℃에서 4h동안 반응시킬 때 물 작용분해률은 30%정도이다. 부분물작용분해MMA에 메타놀을 40%, 가성소다를 3%정도 첨가하고 70℃에서 3h동안 중합시키면 점도평균분자량이 3 000인 저중합물을 얻을수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] С. М. Межинковский; Химическая физика отверждения олигомеров, Химия, 165~166, 2008.
- [2] Nursel Ayaz et al.; ISRN Polymer Science, 10, 13, 2012.
- [3] Naozumi Teramoto et al.; Materials, 3, 369, 2010.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

## Synthesis of Partial Hydrolysed PMMA Oligomer by Anion Polymerization

Kim Jong Hui, U Kyun and Choe Jong Hyok

Adding 40g of distilled water and 0.3mol of caustic soda to 1mol of MMA, and reacting at 80℃ for 4h, hydrolysis yield is about 30%. The partial hydrolysate of MMA is polymerized at 70℃ for 3h in addition of 40% of methanol and 3% of caustic soda, then oligomer which viscosity average molecular weight is 3 000 can be obtained.

Key words: methyl methacrylate, partial hydrolysis, oligomer