

구상폴리프로필렌-아크릴로니트릴계접지공중합체의 아미독심화반응의 최량화

강현일, 이성범

선행연구[1-3]에서는 폴리아크릴로니트릴(PAN)섬유의 아미독심화반응에서 질량증가률에 미치는 인자들(반응시간, 히드록실아민농도, 반응온도, 물-메타놀체적비, pH, 고액비)의 영향을 평가하였다.

우리는 각이한 립도의 구상폴리프로필렌-아크릴로니트릴(PP-AN)계접지공중합체의 아미독심화반응에 미치는 각이한 인자들의 영향을 평가한데 기초하여 품질공학적수법을 리용하여 최적조건을 확립하였다.

실험 방법

시료로는 류산히드록실아민(순), 수산화나트륨(순), 메타놀(순), PP-AN계접지공중합체(립도 0.5~0.9mm)를, 기구로는 진공건조로(《SPR》), 분석천평, 펌프각기가 달린 반응장치, 항온조를 리용하였다.

0.12mol/L 류산히드록실아민 4mL에 1.65mol/L NaOH수용액을 적하하면서 일정한 pH로 맞춘 다음 메타놀 15mL를 넣어 히드록실아민+메타놀(1:1 체적비)용액을 제조하였다.

구상PP-AN계접지공중합체를 일정한 량 평량하여 반응기에 넣은 다음 (353±0.5)K에서 일정한 시간동안 반응시켰다.

반응후 침전물을 증류수로 여러번 세척하고 진공건조로에서 2h동안 건조시킨 후 평량하여 질량증가률을 결정하였다.

실험결과 및 해석

1) 아미독심화반응에 미치는 인자들의 영향

반응시간의 영향 히드록실아민을 구상PP-AN계접지공중합체의 AN량보다 과잉으로 넣고 pH를 중성으로 보장한 다음 메타놀을 넣고 353K에서 반응시간에 따르는 질량증가률변화를 측정 한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 질량증가률은 증가하며 3h후에는 일정해진다.

히드록실아민농도의 영향 353K에서 3h동안 반응

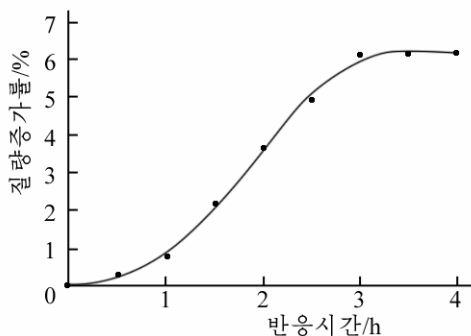


그림 1. 반응시간에 따르는 질량증가률변화

시킬 때 히드록실아민농도에 따르는 질량증가률변화를 측정 한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 히드록실아민농도가 짙어짐에 따라 질량증가률은 증가하다가 0.16mol/L이상에서는 일정해진다.

반응온도의 영향 반응온도를 변화시키면서 2h동안 반응시킬 때 질량증가률변화를 측정 한 결과는 그림 3과 같다.

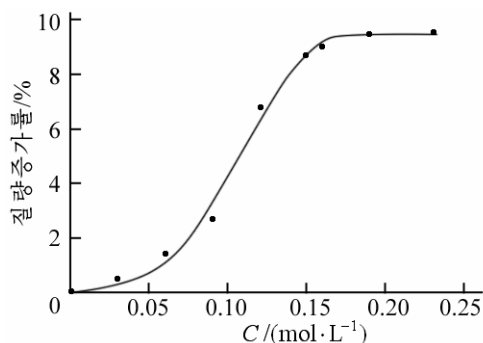


그림 2. 히드록실아민농도에 따르는 질량증가률변화

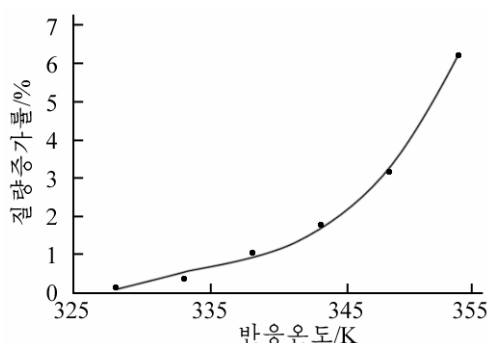


그림 3. 반응온도에 따르는 질량증가률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 질량증가률은 지수함수적으로 증가한다.

물-메타놀체적비의 영향 용액의 끓음점에서 2h동안 반응시킬 때 물-메타놀체적비에 따르는 질량증가률변화를 측정 한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 물-메타놀체적비가 1일 때 질량증가률이 최대로 되고 그 이상에서는 급격히 감소한다. 메타놀량이 적으면 접지중합체의 부풀음률이 작아지면서 아미독심생성률이 낮아지며 반대로 너무 많으면 부풀음률은 커지지만 물에 있던 히드록실아민염이 석출되면서 pH가 변하여 중성이 파괴된다.

pH의 영향 용액의 pH에 따르는 질량증가률변화는 그림 5와 같다.

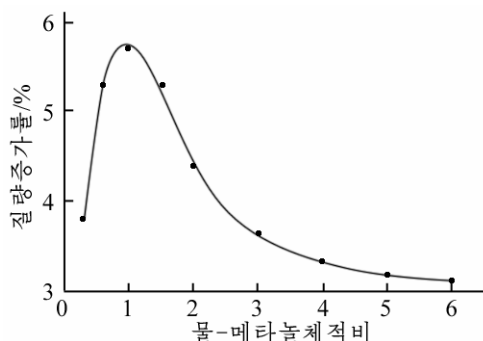


그림 4. 물-메타놀체적비에 따르는 질량증가률변화

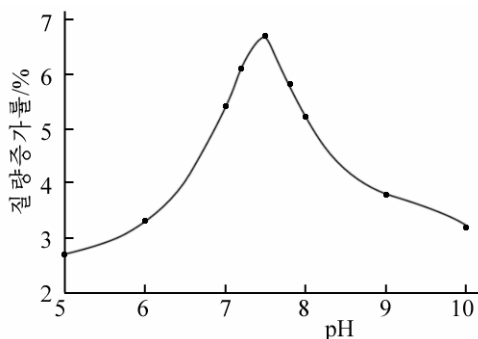


그림 5. pH에 따르는 질량증가률변화

그림 5에서 보는바와 같이 질량증가률은 pH 7.5에서 최대이다. 그것은 접지공중합체의 -CN기가 산성이나 알칼리성에서 물작용분해되기때문이다.

고액비의 영향 물-메타놀체적비가 1일 때 고액비에 따르는 질량증가률변화는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 고액비가 커짐에 따라 질량증가율은 선형적으로 증가하다가 90이상에서는 일정해진다.

구상PP-AN계 접지공중합체의 접지률의 영향 접지률에 따르는 질량증가율변화는 그림 7과 같다.

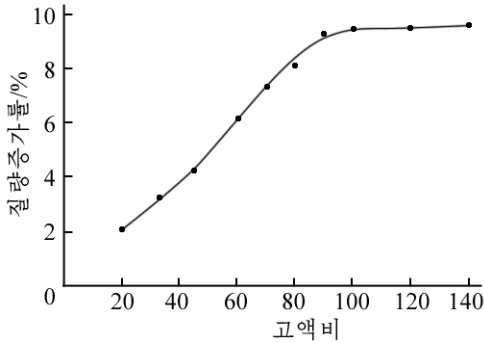


그림 6. 고액비에 따르는 질량증가율변화

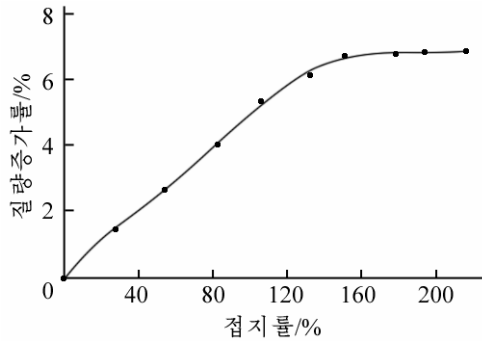


그림 7. 접지률에 따르는 질량증가율변화

그림 7에서 보는바와 같이 접지률이 150%이상일 때 질량증가율이 일정해진다. 이것은 접지률이 클수록 접지사슬이 많아질뿐아니라 기능단들에 부분적인 다리결합이 형성되면서 히드록실아민이 접지공중합체내부로로의 확산에 립체장애를 주기때문이다.

립도의 영향 립도가 0.5, 0.7, 0.9mm일 때 반응온도 363K, 반응시간 3h, pH 7.5, 고액비 75, 물-메타놀체적비 1의 조건에서 질량증가율은 표 1과 같다.

표 1. 립도에 따르는 질량증가율변화

립도/mm	0.5	0.7	0.9
질량증가율/%	10.6	11.5	12.1

2) 아미독심화반응의 최량화

단인자실험결과에 기초하여 질량증가율에 미치는 인자들의 최량화를 결정하기 위하여 7개의 인자를 선택하고 인자와 수준은 표 2와 같이 하였다.(pH 7.5)

표 2. 인자와 수준

인자	수준		
	1	2	3
A(반응시간/h)	2	3	—
B(반응온도/K)	343	353	363
C(히드록실아민농도 (mol·L ⁻¹))	0.14	0.16	0.18
D(물-메타놀체적비)	0.76	1.0	1.3
E(고액비)	60	75	90
F(접지률/%)	150	175	200
G(립도/mm)	0.5	0.7	0.9

직교표로는 L₁₈(2¹×3⁷)을 리용하였으며 실험값과 SN비는 표 3, 보조표와 분산분석표는 표 4, 5와 같다.

표 4, 5를 리용하여 최적조건을 찾은 결과 아미독심화반응의 최적조건은 A₂B₃C₃D₃E₃F₃G₃이다.

최적조건에서 질량증가율을 3번 측

표 3. 실험값과 SN비

No.	인자								질량증가율 /%	SN비
	A	B	C	D	E	F	G	e		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.74	-2.615
2	1	1	2	2	2	2	2	2	0.95	-0.445
3	1	1	3	3	3	3	3	3	1.24	1.868
4	1	2	1	1	2	2	3	3	3.29	10.344
5	1	2	2	2	3	3	1	1	3.61	11.150
6	1	2	3	3	1	1	2	2	2.78	8.880
7	1	3	1	2	1	3	2	3	6.00	15.564
8	1	3	2	3	2	1	3	1	5.80	15.268
9	1	3	3	1	3	2	1	2	6.25	15.918
10	2	1	1	3	3	2	2	1	3.25	10.238
11	2	1	2	1	1	3	3	2	2.73	8.719
12	2	1	3	2	2	1	1	3	3.00	9.543
13	2	2	1	2	2	1	3	2	6.63	16.430
14	2	2	2	3	1	2	1	3	6.24	15.904
15	2	2	3	1	2	3	2	1	7.33	17.303
16	2	3	1	3	2	3	1	2	8.56	18.649
17	2	3	2	1	3	1	2	3	8.42	18.505
18	2	3	3	2	1	2	3	1	8.00	18.060

정한 결과 12.2, 12.14, 12.24%로서 재현성이 좋다.

표 4. 보조표

인자	1	2	3
A	75.932	133.351	
B	27.308	80.011	101.964
C	68.61	69..101	71.572
D	68.174	70.302	70.807
E	64.512	70.662	74.109.
F	66.011	70.019	73.253
G	68.549	70.045	70.689

표 5. 분산분석표

요인	f	S	V	기여률/%
A	1	183.163 3	183.163 3	25.13
B	2	490.725 3	245.362 7	67.38
C	2	0.840 0	0.420 0	
D	2	0.650 8	0.325 4	
E	2	7.878 1	3.939 0	0.93
F	2	4.387 1	2.193 6	0.45
G	2	0.401 8	0.200 9	
AB	2	37.556 4	18.778 2	5.02
e	2	1.098 9	0.549 0	
<e>	<8>	<2.990 6>	<0.373 8>	1.09
T	17	726.701 0		100

맺 는 말

구상폴리프로필렌—아크릴로니트릴계접지공중합체의 아미독심화반응에서 반응온도 363K, 반응시간 3h, 히드록실아민농도 0.18mol/L, 물—메타놀체적비 1.3, 고액비 90, 접지를 200%, 립도 0.9mm, pH 7.5일 때 질량증가률이 최대로 된다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 49, 8, 49, 주체92(2003).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 42, 7, 42, 1996.
- [3] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 3, 69, 주체101(2012).

주체105(2016)년 11월 5일 원고접수

Optimization of Amidoximation Reaction in Spherical Polypropylene-Acrylonitrile System Grafting Copolymer

Kang Hyon Il, Ri Song Bom

In the amidoximation reaction of spherical polypropylene-acrylonitrile system grafting copolymer, the mass increasing rate is maximum when the reaction temperature is 363K, the reaction time is 3h, the concentration of hydroxylamine is 0.18mol/L, the volume ratio of water and methanol is 1 : 1.3, the solid-liquid ratio is 90, the grafting rate is 200%, the particle size is 0.9mm and pH is 7.5.

Key words: amidoximation reaction, optimization