

N-비닐포름아미드의 수용액중합

김경희, 엄철이

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《과학을 연구하고 발전시키는 목적은 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 해결하여 나라의 부강발전과 인민의 유족한 물질문화생활을 보장하는데 있습니다.》

(《김정일선집》 제15권 증보판 489페이지)

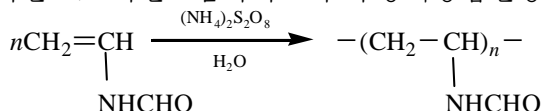
폴리N-비닐포름아미드(PNVF)는 의료부문, 환경보호부문, 향료, 종이, 방직공업 등 많은 분야들에서 혈액정화재료, 보습제, 응집제 등으로 널리 쓰이고있는 기능성고분자로서 N-비닐포름아미드의 중합에 의하여 제조된다.[1]

2, 2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로리드와 같은 아조화합물들을 개시제로 리용하여 N-비닐포름아미드(NVF)를 수용액중합한 자료[2]는 발표되었지만 과류산암모늄이나 과류산암모니움과 같은 과류산염을 개시제로 리용한 자료는 발표되지 않았다.

우리는 과류산암모니움을 개시제로 리용하여 NVF를 중합시킬 때 중합률과 중합체의 분자량에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

과류산암모니움에 의한 N-비닐포름아미드의 수용액중합반응식은 다음과 같다.



질소기체유도관과 적하깔때기, 펌프, 온도계가 설치된 150mL들이 4구플라스크에 탈이온수에 용해시킨 NVF(82~84°C/1.3kPa)를 넣고 과류산암모니움을 첨가한다. 여기에 80mL/min의 속도로 질소기체를 통과시키는 한편 수욕으로 일정한 온도를 보장하면서 중합한다. 중합반응이 끝나면 메타놀을 첨가하여 중합체를 침전시키고 세척, 건조한 다음 상온에서 진공건조시켜 저울질한다.

분자량은 탈이온수의 흐름시간이 20°C에서 120s정도인 우벨로드형점도계에서 결정된 PNVF수용액(0.01g/mL)의 환산점도를 가지고 평가하였다.

환산점도에 의한 중합물의 분자량계산식은 다음과 같다.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_r = kM^\alpha$$

여기서 $[\eta]$ 는 고유점도, C 는 농도, η_r 는 환산점도, M 은 중합물의 분자량, k 와 α 는 용매의 종류와 성질에 관계되는 결수이다.

실험결과 및 고찰

중합온도의 영향 중합온도에 따르는 NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도의 변화는 표 1과 같다.

표 1. 중합온도에 따르는 NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도의 변화

중합온도/°C	40	50	60	70	80
NVF의 중합률/%	73.3	86.2	95.3	95.1	95.2
PNVF의 환산점도/(mL · g ⁻¹)	6.4	6.5	6.5	4.3	2.8

NVF : H₂O 0.6 : 1(물질량비), NVF : (NH₄)₂S₂O₈ 1 : 0.002(물질량비), 중합시간 10h

표 1에서 보는바와 같이 중합온도가 높아짐에 따라 NVF의 중합률은 커지다가 60°C 이상에서는 일정해진다. 한편 중합온도가 높아짐에 따라 환산점도가 작아진다는것은 중합체의 분자량이 작아진다는것을 보여준다.

따라서 높은 중합률을 보장하면서 분자량이 큰 PNVF를 얻을수 있는 중합온도는 60°C 이다.

중합시간의 영향 중합시간에 따르는 NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도의 변화는 표 2와 같다.

표 2. 중합시간에 따르는 NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도의 변화

중합시간/h	2	4	6	8	10
NVF의 중합률/%	30.4	56.7	82.6	95.3	95.2
PNVF의 환산점도/(mL · g ⁻¹)	5.6	5.7	5.9	6.4	6.4

NVF : H₂O 0.6 : 1(물질량비), NVF : (NH₄)₂S₂O₈ 1 : 0.002(물질량비), 중합온도 60°C

표 2에서 보는바와 같이 중합시간이 길어짐에 따라 NVF의 중합률이 커지다가 8h이상에서는 일정해지고 PNVF의 환산점도에서는 변화가 거의 없다.

따라서 합리적인 중합시간은 8h이다.

물의 영향 NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도에 미치는 물의 영향은 표 3과 같다.

표 3. NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도에 미치는 물의 영향

NVF : H ₂ O (물질량비)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
NVF의 중합률/%	96.7	95.8	95.3	87.7	70.8
PNVF의 환산점도/(mL · g ⁻¹)	4.7	5.8	6.5	6.5	6.7

NVF : (NH₄)₂S₂O₈ 1 : 0.002(물질량비), 중합온도 60°C, 중합시간 8h

표 3에서 보는바와 같이 물량이 많아질수록 NVF의 중합률은 커지며 PNVF의 환산점도는 작아진다. 이것은 용매인 물의 양이 많아지면 계의 점도가 상대적으로 작아지므로 중합이 충분히 진행되어 중합률은 커지지만 용매에로의 사슬이동으로 인하여 PNVF의 분자량은 작아지기때문이다.

따라서 NVF와 H₂O의 합리적인 물질량비는 0.6이다.

개시제의 영향 NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도에 미치는 개시제의 영향은 표 4와 같다.

표 4. NVF의 중합률과 PNVF의 환산점도에 미치는 개시제의 영향

(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ : NVF(물질량비)	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
NVF의 중합률/%	84.2	95.3	97.4	97.7	98.2
PNVF의 환산점도/(mL · g ⁻¹)	6.7	6.5	6.2	4.2	2.7

NVF : H₂O 0.6 : 1(물질량비), 중합온도 60°C, 중합시간 8h

표 4에서 보는바와 같이 개시제인 과류산암모니움의 량이 많아질수록 NVF의 중합률은 커지지만 PNVF의 환산점도는 급격히 작아진다.

따라서 합리적인 개시제의 량은 (NH₄)₂S₂O₈과 NVF의 물질량비가 0.003인 경우이다.

맺 는 말

과류산암모니움을 개시제로 리용하여 N-비닐포름아미드를 수용액중합할 때 중합률과 분자량을 크게 하기 위한 최적중합조건은 중합온도 60°C, 중합시간 8h, NVF와 H₂O의 물질량비 0.6, (NH₄)₂S₂O₈과 NVF의 물질량비 0.003이다.

참 고 문 헌

[1] Nakata Yoshitomo et al.; EP 1582537A1, 2005.

[2] G. Viaolimir et al.; WO 005577A2, 2007.

주체103(2014)년 3월 5일 원고접수

Aqueous Polymerization of N-vinylformamide

Kim Kyong Hui, Om Chol I

We have confirmed that the rational polymerization condition to attain high polymerization ratio and higher molecular weight is as follows: temperature 60°C, time 8h, the molar ratio of NVF to H₂O 0.6, and the molar ratio of (NH₄)₂S₂O₈ to NVF 0.003 when polymerizing N-vinylformamide in aqueous solution using (NH₄)₂S₂O₈ as initiator.

Key words: N-vinylformamide, aqueous solution polymerization, (NH₄)₂S₂O₈