03H03

水계 현탁중합 방식에 의한 Polyacrylonitrile제조시, Comonomer와 Water/Monomer비율이 고분자 물성에 끼치는 영향

- 입자 분포 및 열적거동 변화 현상을 중심으로 -

신동훈, 엄재영, 윤성로, 김순식

제일합섬 기술연구소

서 론

Polyacrylonitrile(PAN)은 합성섬유의 제조, 특히 의류에 널리 사용되는 중요한 고분자이다. 상업적으로 PAN은 라디칼 중합으로 생산되며 대부분은 수용성 라디칼 개시제를 사용한 수용성 슬러리 공정으로 생산되며, 적당한 Comonomer들을 중합에 참여시킴으로써 PAN의 물성을 증진시킬 수 있다. 특히, Acidic comonomer의 첨가에 의한 PAN의 개질은 PAN의 Hydrophilicity를 높이고 열처리를 통해 니트릴기의 고리화로 섬유의 열적 안정성을 높이는 특성이 있다. 이러한 Acidic comonomer들의 도입은 특별한 아크릴 섬유 즉, 탄소섬유의 전구체 제조에 유용하다.

아크릴로니트릴(AN)과 Acidic comonomer의 공중합은 중합조건과 용액·현탁·유화중합 등의 중합방법에 따라 물성의 변화가 있다. 본 연구에서는, 이러한 PAN중합시 물성에 영향을 줄 수 있는 여러 인자중에서 Comonomer들의 함량변화와 Water/Monomer의 비율에 따른 물성변화를 물리적·화학적 분석을 통해 조사하였다.

실험 및 결과

본 연구에서 사용한 수용성 개시제는 Ammonium persulfate와 Ammonium bisulphite이며 Comonomer로 Methyl Acrylate(MA)와 Methacrylic acid(MAA)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 PAN 공중합체를 합성하고 물성을 분석하였다.

(1) Water/Monomer 비율을 제외한 다른 모든 중합조건을 동일하게 하여 합성된 PAN 공중합체들의 입자 크기를 상대 비교하였다.

(2) AN에 대한 MA와 MAA의 함량을 변화시켜 생성된 PAN 공중합체의 물성은 물리적 · 화학적 방법으로 분석되었다.

현탁중합에 의한 PAN 공중합체에서, Water/Monomer 비율 증가에 따라 공중합체 입자의 상대적 크기는 1/1 ~ 5/1의 비율까지 증가하며 5/1이후부터 감소하는 현상을 보였다. 또한, 비점도와 분자량은 Water/Monomer 비율 증가에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. Acidic comonomer의 증가에 따라 니트릴기의 고리화 반응에 의한 발열반응의 온도(T_{PK})와 발열반응의 시작 온도(T_i)는 감소하였다. 합성된 PAN을 등온 열처리하여 TGA와 FT-IR로 weight loss와 흡착밴드의 Intensity 변화를 조사하였으며 FT-NMR로 말단기 분석, 구성비율, Configuration등을 조사하였다.

Reference

1. J. R. Ebdon, T. N. Huckerby and T. C. Hunter, Polymer, 1994, 35, 250
2. P. Bajaj, D. K. Paliwal, and A. K. Gupta, J. Appl. Polym. Sci., 1993, 49, 823
3. J. V. Prasad, U. S. Satpathy, M. Jassal, A. Pantar and S. Satish, Intern. J. Polymeric Mater., 1992, 18, 105
4. Masatomo Minagawa and Takashi Iwamatsu, J. Polym. Sci., 1980, 18, 481