

# Methylacrylate(MA)를 공단량체로 함유하는 아크릴 폐직물의 열안정화 반응기구

윤 창훈, 전 성용, 조 진경, 박 종래  
성균관대학교 섬유공학과

## 1. 서론

PAN 섬유를 이용한 탄소섬유의 제조에 있어 안정화 공정은 전구체를 불용, 불용성의 섬유 구조로 변화시키는 중요한 공정이다. 이 공정에서는 열안정화시 발생하는 급격한 반응열로 인하여 분자쇄의 절단<sup>2)</sup>과 과도한 무게 감소가 일어나게 된다. 따라서 이러한 반응열을 제어하기 위하여 산성계 공단량체의 첨가<sup>3,4)</sup>와 분위기 기체를 산화성 분위기로 변화시켜 주는 기법을 사용하고 있다. PAN섬유에 산성계 공단량을 첨가할 경우, 열안정화 반응은 카르복실기의 이온화에 의해 니트릴기(CN)의 고리화반응이 개시된다고 보고<sup>5,6)</sup> 되고 있다.

그러나 중성계 단량체인 MA만을 함유하고 있는 PAN섬유의 경우, MA가 고리화 반응을 억제하는 효과가 있는 것으로 보고<sup>7)</sup>되고는 있으나 구체적인 열안정화 반응기구에 관한 연구는 전무한 상태이다.

따라서 본 연구는 국내 섬유공장에서 폐기물로 배출되는 의류용 아크릴 폐섬유를 효과적으로 재활용하여 고부가가치의 환경소재인 활성탄소섬유를 제조하는 제 1단계 연구로서 MA를 공단량체로 함유하는 아크릴 폐직물의 열안정화 반응기구를 연구한 것이다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료

본 실험에서 사용한 시료는 국내 섬유공장에서 폐기물로 배출되는 의류용 아크릴 폐직물이다. 이 시료의 조성은 약 92%의 AN과 약 8%의 MA로 되어 있다.

### 2.2 열처리 조건

DSC(Dupont 9900)상에서 공기와 질소 분위기의 안정화 반응 기구를 규명하기 위하여 2°C/min의 승온속도로 200~405°C의 온도에서 열처리 하였다. 시료의 무게는 약 6mg으로 하였으며 시료팬(pan)의 덮개를 덮지 않은 상태에서 열처리 하였다.

### 2.3 FT-IR 분석

적외선 분광기(Perkin Elmer 1760X)를 이용하여 분해능 4cm<sup>-1</sup>, 주사횟수 50회로 한후 피크를 얻었으며, KBr방법으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 분위기 기체의 영향

Fig. 1은 분위기 기체가 안정화 반응에 미치는 영향을 나타낸 것인데, 질소분위기에서는 단일 피크가 나타나고 공기분위기에서는 쌍봉 피크가 나타남을 알 수 있다. 이러한 열적

거동의 차이는 안정화 반응 기구가 분위기 기체에 의해 크게 영향을 받음을 보여주고 있다.

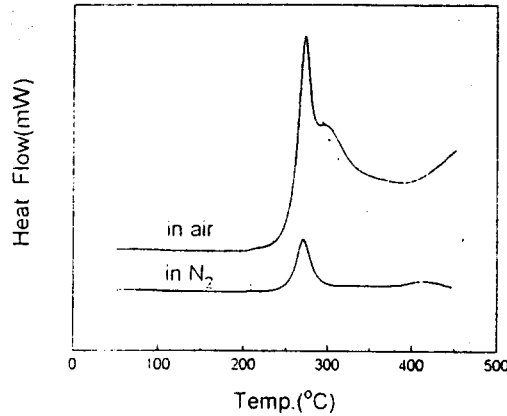


Fig. 1 Comparison of exotherms in air and in N<sub>2</sub> at a heating rate of 2°C/min.

### 3.2 안정화 온도에 따른 구조변화

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 공기분위기와 질소 분위기에서의 열처리 온도에 따른 CN기의 변화를 나타낸 것이다. 257°C까지는 2240cm<sup>-1</sup>의 위치에 나타났던 특성 피크가 거의 변하지 않지만 273°C가 되면서 급격히 줄어 들고 있음을 알 수 있다. 또한 공기 분위기에서 열처리한 경우, 357°C 이상에서는 CN 피크가 나타나지 않으나 질소 분위기의 경우 DSC thermogram에서 발열 반응이 완전히 끝난 405°C에서도 CN 피크가 나타나고 있다. 이는 질소 분위기의 경우 이 온도까지도 미 반응 CN기가 잔존함을 의미한다.

Fig. 4는 공기 분위기, Fig. 5는 질소 분위기에서 열처리 온도에 따른 C=O, C=C, C=N기들의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 257°C까지는 MA의 1740cm<sup>-1</sup>의 C=O 특성 피크가 그다지 큰 변화를 보이지 않고 1600cm<sup>-1</sup>의 C=C 피크는 계속 증가하고 있으나 273°C가 되면서부터 C=O 피크는 감소하고 있다. 하지만 질소 분위기의 경우, MA의 C=O 피크는 273°C에서 보이지 않으나 1700cm<sup>-1</sup>에서 MA의 C=O기가 반응하여 생긴 고리화<sup>8)9)</sup>된 C=O기로 보이는 피크가 257°C부터 나타나고 있다.

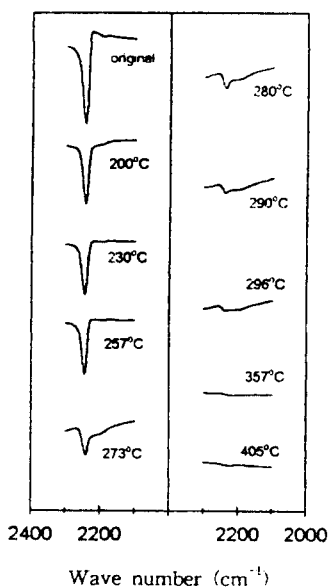


Fig. 2 FT-IR spectra changes of CN band with heat treatments in air.

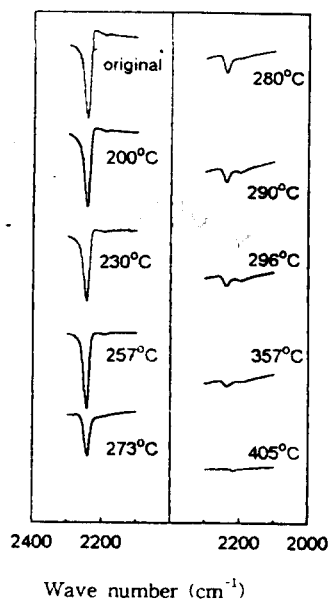


Fig. 3 FT-IR spectra changes of CN band with heat treatments in N<sub>2</sub>.

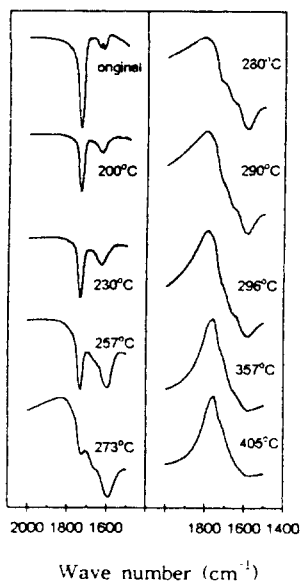


Fig. 4 FT-IR spectra changes of C=O, C=C, C=N bands with heat treatments in air.

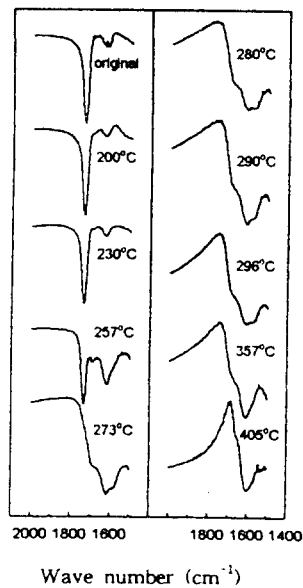


Fig. 5 FT-IR spectra changes of C=O, C=C, C=N bands with heat treatments in N<sub>2</sub>.

### 3.3 열안정화 반응기구

이 상에서 살펴본 구조 변화의 양상을 종합 분석하면, Fig. 6과 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 분위기 기체에 따라 각각 다른 반응기구가 작용하고 있는 것으로 추정된다.

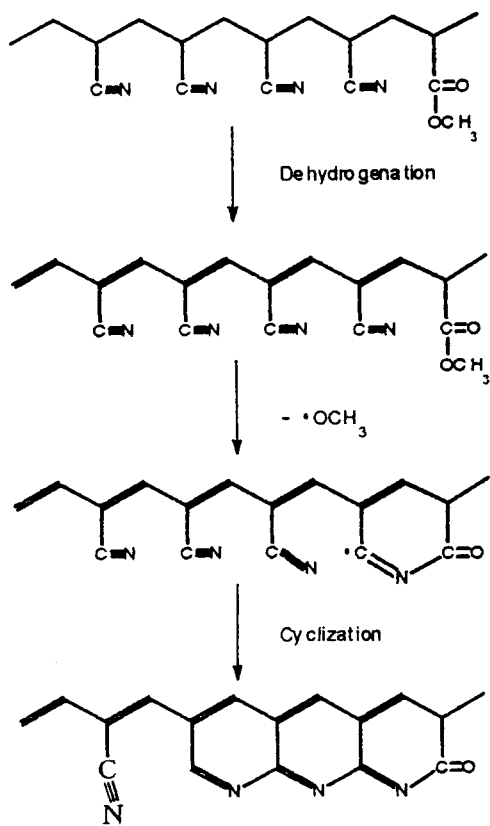


Fig. 6 Suggestible reaction mechanism during stabilization of PAN containing MA as a comonomer in  $N_2$ .

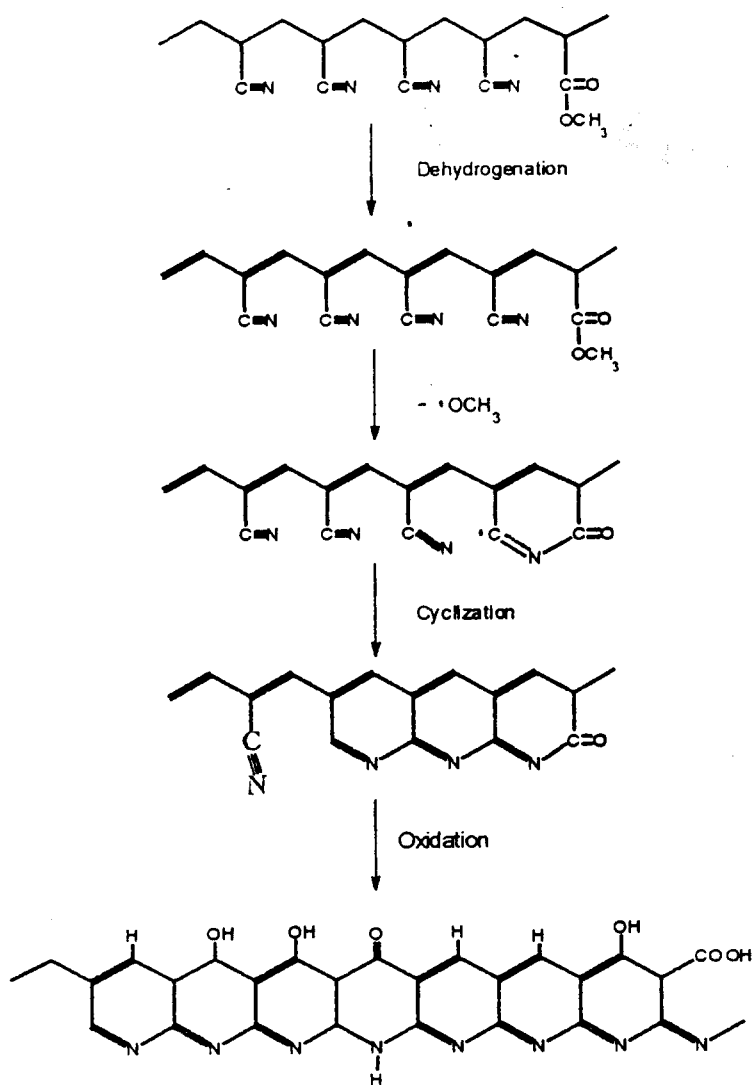


Fig. 7 Suggestible reaction mechanism during stabilization of PAN containing MA as a comonomer in air.

#### 4. 결론

1. MA를 함유하는 아크릴 폐직물의 열안정화시, 분위기 기체에 따라 열안정화 반응 기구가 달라진다.
2. 공기분위기에서는 탈수소반응, CN기의 고리화, 산화의 순서로 반응이 진행되지만 질소분위기에서는 탈수소화와 고리화 반응만이 일어난다.

#### 5. 참고 문헌

1. N. Grassie and I. C. McNeil, *J. Polym. Sci.*, **27**, 207 (1958).
2. W. J. Burlant and J. L. Parsons, *J. Polym. Sci.*, **22**, 249 (1956).
3. A. Gupta, D. K. Paliwal, and P. Bajaj, *J. Macromol. Sci.*, **1** (1991).
4. I. Noh and H. Yu, *J. Polym. Sci., B*, **4**, 721 (1969).
5. V. Raskovic and S. Marinkorc, *Carbon*, **13**, 535 (1975).
6. L. H. Peebles, *J. Polym. Sci.*, **A15**, 2637 (1967).
7. Y. H. Bang, J. B. Park, S. R. Kim, S. Lee, and H. H. Cho, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 700 (1996).
8. I. Shimada and T. Takahaki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **24**, 1989 (1986).
9. H. Kakida, K. Tashiro, and M. Kobayashi, *Carbon*, **28**, 30 (1996).