

〈研究論文(學術)〉

혼합 용매계 (DMSO/TBA)를 이용한 아크릴로니트릴의 용액 중합

손성옥·한영아·최경식*·Kim Bum-Sik**¹·지병철

경북대학교 공과대학 염색공학과
*경일대학교 공과대학 섬유패션학과
**Kent School, CT, U.S.A.
(2003. 2. 22. 접수/2003. 6. 4. 채택)

Solution Polymerization of Acrylonitrile Using a Cosolvent System (DMSO/TBA)

Sung Ok Son, Young A Han, Kyung Shik Choi*, Bum-Sik Kim**, and ¹Byung Chul Ji

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, Korea.

*Department of Textile and Fashion, Kyungil University, Kyungsan, Korea.

**Kent School, CT, U.S.A.

(Received February 22, 2003/Accepted June 4, 2003)

Abstract—Acrylonitrile(AN) was solution-polymerized in dimethyl sulfoxide(DMSO) and tertiary butyl alcohol(TBA) at 30, 40, 50 °C using a low temperature initiator, 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN). The low temperature polymerization using ADMVN, DMSO, and TBA is to be successful in obtaining high molecular weight polyacrylonitrile(PAN) with less branches by solution polymerization. Through a polymerization of AN in DMSO at 30 °C, PAN having viscosity-average molecular weight(M_v) of 931,000 was obtained. And then, during AN solution polymerization in DMSO and TBA using a cosolvent system, the in-situ formation of microfibrillar structure has been discovered at the cosolvent composition of 24/1(V_{DMSO}/V_{TBA}). The simultaneous process of gelation and phase separation of long chain molecules may explain the in-situ formation of PAN fibers during polymerization.

Keywords : microfibrillar, PAN, cosolvent, gelation, phase separation

1. 서 론

폴리아크릴로니트릴 (PAN) 섬유는 탄소 섬유를 제조하는 전구체 중의 하나이며, PAN 자체로서 가지고 있는 내알칼리성과 측쇄인 시안기의 극성력에 기인한 다른 물질과의 접착력이 우수하기 때문에 전자재 및 복합 소재의 보강 섬유로서 뿐만 아니라 중공 섬유로서의 활용가치 등 다양한 산업적 응용이 이루어져 온 산업용 섬유 소재이다^{1,2)}.

지금까지 PAN을 제조하기 위해서 여러 중합 방

법이 시도되어 왔는데, 그 중에서 벌크 중합과 용액 중합은 PAN을 공업적으로 생산하는 주된 방법이다. 일반적으로 벌크 중합은 높은 분자량을 얻을 수 있는 중합법으로 알려져 있으나, 아크릴로니트릴(AN)의 중합에서는 낮은 전환률에서 자가 촉매 효과를 보이기 때문에 중합열 및 점성도의 증가로 인한 반응 온도의 조절이 어려워 위험³⁾이 있으며, 또 PAN이 AN에 용해되지 않으므로 중합이 진행됨에 따라 침전이 발생하는 등의 단점이 있어서 고분자량을 얻는 데에 어려움이 있었다.

반면, AN의 라디칼계 용액 중합은 용매의 존재가 벌크 중합의 문제점인 점도 및 이로 인한 반응

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5643; Fax. : +82-53-950-6617 ; e-mail : bcji@knu.ac.kr

열의 조절과 중합체의 침전을 방지하는 역할을 하므로 높은 전환률을 갖는 고분자량의 PAN을 얻을 수 있는 효과적인 방법이라고 알려져 있다. 하지만 AN의 용액 중합에서 중합 용매는 높은 이동 상수로 인한 용매로의 빈번한 연쇄 이동이 일어나 폴리머의 중합도 뿐만 아니라 중합 속도를 감소시키고, 용매의 존재에 기인한 잦은 부반응과 분자쇄의 절단 등이 발생한다는 단점을 야기해 왔었다. 중합 용매로 γ -부틸로락톤⁴⁾, DMAc, DMF⁵⁾, 디메틸설폭사이드(DMSO)⁶⁻⁸⁾, 삼차부틸알코올(TBA)^{7,9)}, 에틸렌카보네이트⁹⁾ 및 무기염 수용액 등이 사용되어 왔는데, DMAc나 DMF는 높은 Cs(chain transfer to solvent) 값을 가지기 때문에 중합 용매로는 사용할 수가 없고, 에틸렌카보네이트 역시 용점이 실온 이상이므로 사용하는 데 다소 문제점이 있으며, 또 모두 상대적으로 높은 온도 범위에서 중합을 시행한 관계로 앞서의 단점들을 효과적으로 해소하지 못하였다. 그래서 효과적이고 안정적인 용액 중합에 의해 균일한 분자 구조와 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자량의 PAN을 제조하기 위해서는 저온 개시제와 용매 이동 상수가 낮은 중합 용매를 선정하여 낮은 온도에서 중합이 진행되도록 하는 것이 필수적이라고 생각된다.

본 연구에서는 저온 아조계 개시제인 ADMVN과 연쇄 이동 상수가 낮은 중합 용매인 DMSO와 TBA를 사용하여 단독 중합과 혼합 용매계에서 AN을 중합하여 이의 중합 거동을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 정제

아크릴로니트릴(AN, Showa Chemical, 순도 99%)은 sodium bisulfite(NaHSO₃) 40% 수용액으로 전처리 과정을 거친 후, 분별 증류하였다. 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (ADMVN, Waco Chemical, 특급)은 메탄올로 재결정하여 -4 °C 냉장고에 보관하여 사용하였으며, 혼합 용매인 디메틸설폭사이드(DMSO, Junsei Chemical CO., 순도

99%)와 삼차부틸알코올(TBA, 약리 화학, 순도 99%)은 정제 없이 그대로 사용하였다. 물은 전체 실험 과정에서 탈이온수를 사용하였다. Table 1에 본 실험의 실험 조건을 보인다.

2.2 점성도법에 의한 분자량 측정

중합된 PAN의 고유 점성도($[\eta]$)는 PAN을 DMF에 녹여 용액의 농도를 0.2~0.5(w/v)로 변화시키면서 Ubbelohde 점도계(Fisher사)를 사용하여 30 °C에서 측정된 환원 점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PAN의 고유 점성도는 다음과 같이 Mark-Houwink 식에 의해 점도 평균 분자량으로 환산하여 PAN의 분자량을 계산하였다^{8,10)}.

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} [M_v]^{0.72}$$

M_v : 점도 평균 분자량

2.3 SEM 측정

혼합 용매계에서 제조된 PAN 피브릴 표면을 주사전자현미경(Hitachi S-4300)을 이용하여 이온 코너로 금을 증착한 후 15 kV의 가속 전압하에서 배율 수십-수만배로 관찰해 보았다. 전자선을 ion이 증착된 시료 표면 위에 주사하여 시료에서 반사된 2차 전자에 의해 시료의 미소부분 형태까지 고배율로 입체적으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 AN을 개시제 농도 5×10^{-4} mol/mol_{AN} 및 단량체에 대한 용매 비를 $1/1(V_{AN}/V_{solvent})$ 로 고정한 후 각 용매에 대해 단독 중합하였을 때 중합 시간에 대한 전환률을 나타낸 것이다. 각 용매에 대한 중합 거동을 살펴보면 DMSO계의 경우에는 AN과 PAN이 모두 균일한 용해 상태를 유지하는 균일계 중합이 진행되는 반면, TBA계의 경우에는 PAN이 침전되는 불균일계 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 또 중합 온도에 따른 전환률을 살펴보면 중합 온도 30 °C에서 중합시 전환률은 중합 시간의 경과에 따라 점차적으로 증가하여 중합 완료 시점에서는 약 30%의 전환률을 보이는데 비해 중합 온도가 상대적으로 높은 40 °C와 50 °C에서는 중합 초기부터 높은 온도에 기인한 개시 반응과 중합 속도가 빨라져서 짧은 시간 안에 반응이 종료되었다. 이때 전체적인 전환률은 30~50%였으며, TBA계의 경우가 다소 높은 전환률을 보였다.

Table 1. Parameters for solution polymerization of AN

Type of initiator	ADMVN
Type of solvent	TBA/DMSO
Initiator concentration	1×10^{-5} - 5×10^{-5} mol/mol _{AN}
Temperature	30 °C, 40 °C, 50 °C

다음은 유사 전환률에서 개시제 함량이 1×10^{-4} mol/mol_{AN} 중합 온도 30°C에서 단독 중합시 각 용매에 대한 분자량을 Fig. 3에 보이고 있다 DMSO 계에서 생성된 PAN 중합물이 TBA계에서 제조된 중합물보다 분자량이 다소 높음을 확인할 수 있는데, 균일계 반응인 DMSO에 의한 중합에서는 중합이 안정적으로 이루어지지만 TBA의 경우에는 불

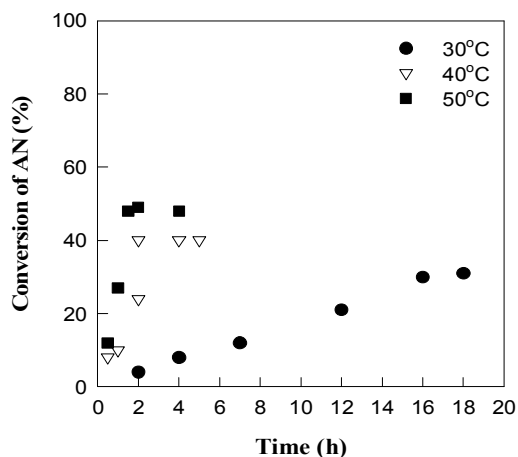


Fig. 1. Conversion of AN into PAN vs. polymerization time in TBA using ADMVN of 5×10^{-4} mol/molAN at different polymerization temperatures.

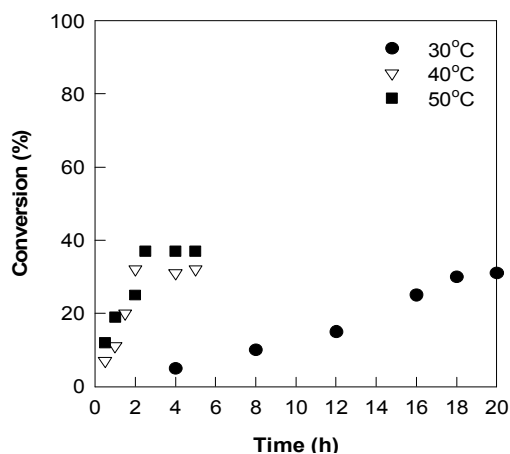


Fig. 2. Conversion of AN into PAN vs. polymerization time in DMSO using ADMVN of 5×10^{-4} mol/molAN at different polymerization temperatures.

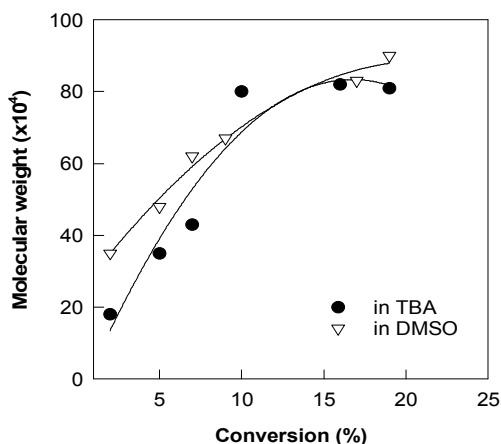


Fig. 3. Molecular weight of AN into PAN vs. conversion in TBA and in DMSO using ADMVN of 1×10^{-4} mol/molAN at 30°C

균일계 중합에 의해 정지 반응이 빨라지기 때문이라고 생각된다.

다음은 용매로의 이동 상수가 적은 용매인 DMSO와 비용매인 TBA를 혼합 용매로 하여 단량체인 AN과 혼합 용매의 부피비를 1/1(v/v)로 고정한 후 혼합 용매의 부피비에 따라 AN의 중합 거동을 고찰하였다. 각각의 조성비에 따라 실험을 행한 결과 혼합 용매의 조성비에 따라 모폴로지가 달라지는데 혼합 용매인 DMSO/TBA의 비가 24/1(v/v)인 경우 마이크로피브릴 구조를 갖는 PAN이 제조되었다. 이의 중합 거동을 살펴보면 중합 초기에 개시가 시작되면서 서서히 불투명 용액상이 되었다가 다시 투명 용액으로 되면서 알갱이 상으로 중합물이 석출되기 시작하고 이후에 다시 멎어진다. 이후 투명 용액상의 점성이 생기면서 중합계내의 인켈라나 그 바깥에서 가는 피브릴이 형성됨을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 4(a)는 혼합 용매의 부피비가 24/1(v/v)일 때 제조된 마이크로피브릴 구조를 갖는 PAN 섬유 주사 전자 현미경 사진으로서 개개의 피브릴들이 섬유 축에 대해 잘 정렬되어 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 주사 전자 현미경의 확대 배율을 4만 배로 확대 촬영한 PAN 피브릴 사진으로 모두 미세한 굵기의 피브릴들이 합쳐져 있고 섬유 축 방향으로 상당 수준 정렬하고 있는 것이 관찰되었다. 이는 자발적인 겔화와 긴분자의 상분리로 인해 중합 중에 피브릴이 형성되었다고 예측된다. 일반적으로 비닐계 단량체의 용액 중합에서 고분

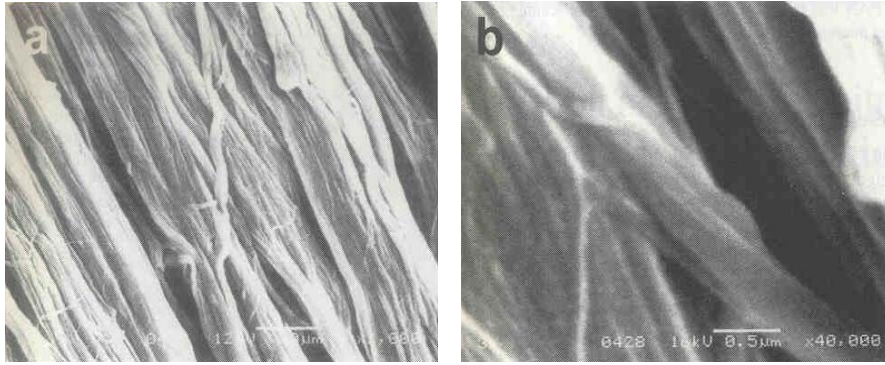


Fig. 4. Scanning electron microscopy photographs of PAN polymerized at a DMSO/TBA composition of 24/1(v/v) : (a) x2000 and (b) x40000.

자는 양용매에서는 균일용액(겔), 빈용매에서는 침전된다. 만일 중합 중에 고분자들이 용매와 서로 친화성(affinity)이 있으면 주위의 교반에 의해 등방성(isotropic) 상이 얻어지지만 DMSO/TBA 혼합

기 때문이라고 예측되어진다. 중합 온도 30℃에서 60만 정도의 분자량을 갖는 PAN 중합물을 얻어졌다.

4. 결 론

DMSO와 TBA를 중합 용매로 하여 AN을 각각 단독 용액 중합과 혼합용매로 용액 중합한 후 중합 거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AN의 단독 용액 중합에서 중합 용매에 상관 없이 중합 온도가 높아질수록 전체적인 전환율이 높아졌으며 TBA계가 DMSO계보다 다소 높은 전환율을 보였다.
2. 동일 온도, 동일 개시제 함량에서 단독 용액 중합시 DMSO계에서 약 90만 정도의 고분자량 PAN 중합물이 얻어졌으며 이는 TBA계보다 다소 높은 분자량을 보인 것이었다.
3. 혼합 용매계에서 DMSO/TBA의 부피비가 24/1(v/v)일 때 마이크로피브릴 구조를 갖는 PAN이 생성되었는데 이는 겔화와 긴분자의 상분리에 의한 자발적인 겔화와 상분리의 결과라고 생각된다.
4. 혼합 용매의 부피비가 24/1에서 제조된 PAN 중합물의 분자량은 약 40~50만 정도로 단독 중합에 비해 다소 적은 값을 보였다.

참고문헌

1. X. D. Liu and W. Ruland, X-ray Studies on the Structure of Polyacrylonitrile Fibers, *Macromolecules*, **26**, 3030~3036(1993).
2. P. H. Wang and J. Liu, Physical Modification of Polyacrylonitrile Precursor Fiber: Its Effect on

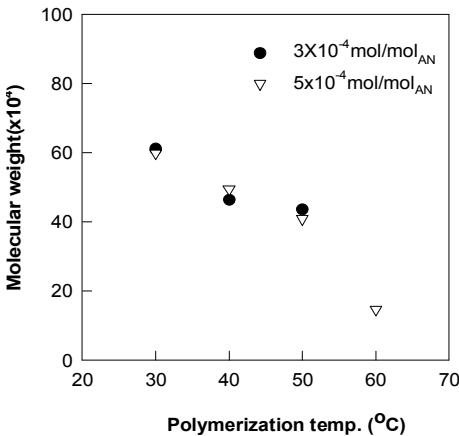


Fig. 5. Molecular weight of PAN vs. polymerization temperature at different initiator concentrations : 24/1(v/v).

용매계에서 생성된 PAN 고분자는 고분자와 용매의 친화력(interaction)이 부족하여 결국에는 고분자들이 상분리 되어 침전되었다고 생각된다.

Fig. 5는 혼합 용매계에서 중합 온도와 개시제 농도에 따른 중합물의 분자량을 보이는 그래프이다. 중합 온도가 높아질수록 분자량이 감소함을 보이고 있는데 이는 높은 중합 온도로 인한 이동 상수 값의 증가로 분자쇄의 성장이 정지했

- Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1667(1994).
3. G. Burillo, A. Chapiro, and Z. Mankowski, Kinetic Evidence of a Matrix Effect in the Bulk Polymerization of Acrylonitrile, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 327~333(1980).
 4. T. Ohta, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 311(1980).
 5. B. Mohanty, S. K. Palit, and M. Biswas, Effect of Pressure on the Free Radical Solution Polymerization of Acrylonitrile and Methylmethacrylate, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 187~191(1987).
 6. B. C. Kim, M. S. Ghil, B. G. Min, S. G. Kim, and J. M. Rhee, Studies on the On-line Dry - Jet Wet Spinning of Polyacrylonitrile (4) - Effect of Coagulation and Annealing Conditions on the Fiber Properties, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 570 ~ 576(1995).
 7. W. S. Lyoo, H. D. Ghim, W. S. Yoon, J. W. Lee, H. S. Lee, and B. C. Ji, Solution Polymerization Behavior of Acrylonitrile by Moderate Temperature Azoinitiator, *J. European Polym.*, **35**, 647~653(1999).
 8. B. C. Ji, H. S. Lee, N. S. Yoon, S. S. Han, W. S. Yoon, J. W. Lee, and W. S. Lyoo, Effect of Low-Temperature Solution Polymerization Condition of Acrylonitrile on the Molecular Characteristics of Polyacrylonitrile, *Intern., J., Polymeric Mater.*, **46**, 423~434(2000).
 9. G. Vidotte, S. Burgnaro, and G. Talamiti, Bulk and Solution Polymerization of Vinyl-monomers in the Presence of a Chain Transfer Agent. Part II. Acrylonitrile, *Makromol. Chem.*, **140**, 263~273(1970).
 10. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, "Polymer Handbook", Wiley -Interscience Ed. 4th, PVI/11(1999).

K C I