

Iminodiacetic group을 도입한 이중구조형 PAN 섬유 합성과 도금폐수에서의 Ni⁺에 대한 흡착능 평가

황택성[†], 이선아, 이철호*, 김동선*, 강경석**

충남대학교 공과대학 화학공학과, *공주대학교 화학공학과, **(주)시온텍

I. 서 론

아크릴섬유는 가볍고 촉감이 좋으며, 비교적 간단한 제조법에도 불구하고 나일론이나 폴리에스테르 섬유에 준하는 높은 초기 탄성율을 지니고 있어 최근 공업적으로 많은 응용이 이루어지고 있다¹⁾. 또한 PAN 섬유는 자체에 시아노기를 가지고 있어 γ -ray, E-beam, 플라즈마 등 라디칼을 생성시키기 위한 energy source 없이도, 단순히 가수분해만으로도 카르복실기를 갖는 약산성 양이온교환체를 합성할 수 있다. PAN을 개질하는 방법은 산용액과 알칼리 용액에서 처리하는 방법이 있다. 일반적으로 산용액에서 처리하는 것은 반응시간이 갈수록 반응이 잘 일어나지 않는 단점을 지니고 있어 공업적으로는 알칼리 용액으로 처리하여 개질하는 방법이 널리 사용되고 있다. PAN을 알칼리 용액으로 처리하면 PAN이 갖고 있는 시아노기가 아크릴산(-COOH)과 아크릴아מיד(-CONH₂)로 가수분해된다. 이러한 아크릴산이 수중에 해리되어 다른 양이온과 교환되는 양이온교환체로 작용하게 된다. 그러나 시아노기의 가수분해로 인해 술폰산이나 인산기와 같은 관능기를 그대로 붙이는 과정이 어렵고 카르복실기 만으로는 다양한 이온에 대한 선택능을 주기 어렵기 때문에 이온교환체로서의 응용에 한계를 갖는다. 따라서 이러한 고분자 재료 분야에서 그 물성을 개선하기 위한 방법으로 제조시 다른 모노머를 소량 첨가한다거나 서로 다른 고분자끼리 블렌딩하는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 이러한 방법을 이용해서 아크릴 섬유도 다관능기를 갖는 이온교환체로의 응용이 기대된다. 또한 이러한 방법뿐 아니라 에너지를 사용해서 시아노기(-CN) 자체를 다른 관능기로 치환시키는 방법을 고안해낼 수 있다. 일반적으로 아크릴 섬유는 5~10 wt%의 공단량체를 포함하는 acrylonitrile(AN)의 공중합체로 제조되는데 이때의 공단량체는 보통 methyl acrylate(MA), methyl methacrylate(MMA), vinyl acetate 등과 같은 단량체가 많이 사용되고 있다²⁾.

따라서 본 연구에서는 목적으로 하는 이온 Ni⁺ 이온에 대해 선택능을 갖는 iminodiacetic acid group을 도입하기 위하여 Itaconic acid(IA)를 공단량체로 하여 PAN을 합성하였고, 이를 DMF에 용해시켜 방사하였다. 또한 제조한 아크릴 섬유를 알칼리 용액으로 개질하여 carboxyl group과 iminodiacetic acid group을 관능기로 갖는 양이온교환체를

합성하였다. 고분자의 합성여부를 확인하기 위해 GPC, FT-IR spectrometer를 이용하였고, DSC 분석을 통해 고분자의 열적 성질을 관찰하였다. 또한 방사된 아크릴섬유의 Tensile strength 및 modulus를 측정하고, 관능기의 도입여부와 도입된 정도를 알아보기 위하여 FT-IR과 EA 분석을 수행하였다. 또한 양이온 교환체로서의 성능을 알아보기 위하여 이온 교환용량, 팽윤율, 분배계수 등을 측정하였고, 도금폐수 중 Ni^{2+} 에 대한 흡착능을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 재료

본 연구에서 공단량체로 사용한 AN과 IA는 Sigma Chemical Co. Ltd의 특급시약을 사용하였으며 태광산업(주)에서 생산되는 아크릴 섬유(AN 95%, MA 5%)를 사용하였고, HCl, H_2SO_4 는 Junsei Chemical사 시약을 사용하였다.

2. 단량체의 정제

AN과 MA의 정제는 각각 75°C에서 분별 증류한 후, 0.1N NaOH 수용액과 0.1N H_2PO_4 수용액을 교대로 3회에 걸쳐 세척하여 각 단량체 내에 함유되어 있는 하이드로퀴논계 중합금지제를 제거하고 염화칼슘을 사용하여 남아있는 수분을 제거하였다. 한편 이타콘산은 약 50°C에서 에탄올로 재결정하여 사용하였다³⁾.

3. 공중합체의 합성

AN, MA, IA를 일정한 단량체 조성 중량비로 섞어 만든 혼합 단량체를 Dioxane/ H_2O 혼합 용매에 넣고 개시제로 AIBN, 분산제 PVA, 산촉매 H_2SO_4 를 교반기, 냉각기, 질소 주입구가 연결된 1ℓ 용량의 반응기에 넣고 60°C에서 5시간 반응시켰다. 반응 후 고형분의 PAN 중합체를 회수한 후, 메탄올로 세척하고 증류수로 충분히 세척하여 50°C 이하에서 진공건조하였다.

4. 관능화 반응

시아노기를 가수분해하여 카르복실기를 도입하기 위하여 온도에 따른 아크릴섬유의 가수분해도를 알아보기 위하여 500 ml, 1M의 H_2SO_4 에 15g의 아크릴 섬유를 넣고, 50°C, 80°C, 100°C, 120°C의 온도에서 각각 3시간 가열환류하였다. 반응후 증류수로 충분히 세척하고, IA가 가지고 있는 Na^+ 를 제거하기 위하여 1N HCl에 여러번 교반하여 H^+ form으로 치환시킨다. 이를 다시 증류수로 세척한 후 50°C 이하에서 진공건조 하였다. 반응 후 이들의 반응율은 중량법으로 계산하였다.

5. 분석

고분자의 합성여부를 확인하기 위해 GPC, FT-IR spectrometer를 이용하였고, DSC 분석

을 통해 고분자의 열적 성질을 관찰하였다. 또한 방사된 아크릴섬유의 Tensile strength 및 modulus를 측정하고, 관능기의 도입여부와 도입된 정도를 알아보기 위하여 FT-IR과 EA 분석을 수행하였다. 또한 양이온 교환체로서의 성능을 알아보기 위하여 이온교환용량, 팽윤율, 분배계수 등을 측정하였고, 도금폐수 중 Ni에 대한 흡착능 실험은 100ppm의 모의용액을 제조하여 회분식 방법을 이용하였으며, 분석은 ICP-AES(Plasma 8440 Labtam)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Table 1은 단량체 성분비에 따른 CHN 원소분석 결과를 나타내고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 IA(Itaconic acid)의 양이 증가할수록 O 함량이 증가하여 PAN에 IA가 효과적으로 중합되었음을 알 수 있다.

Table. 1. Composition of PAN copolymers

Monomer composition [AN : MA : IA]	Composition of PAN copolymers(%)			
	C	H	N	O
97 : 3 : 0	67.45	5.49	26.04	1.02
95 : 3 : 2	66.16	5.46	24.67	3.71
92 : 3 : 5	65.58	5.41	23.16	5.89
90 : 3 : 7	65.21	5.39	21.07	8.33

또한 Fig. 1은 AN/MA/IA = 92 : 3 : 5의 조건으로 중합한 고분자를 방사한 아크릴 섬유에 대해 80℃에서 H₂SO₄로의 반응 전, 후에 대한 FT-IR spectrometer 분석 결과이다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 2943 cm⁻¹ 부근에서 C-H 신축진동에 의한 흡수 피크와 2240 cm⁻¹ 부근에서의 C≡N 신축진동에 의한 흡수 피크로부터 AN의 존재를 확인할 수 있다. 또한 1730 cm⁻¹ 부근에서의 카르보닐기(C=O) 특성피크로부터 공단량체로 사용된 MA와 IA의 존재를 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 1(b)에서 보는바와 같이 H₂SO₄로 처리된 아크릴 섬유는 1591 cm⁻¹ 부근에서 -CONH₂ 특성피크가 증가하는 것으로 보아 시아노기가 일부 가수분해되었음을 확인할 수 있었고, 또한 3500 cm⁻¹ 부근에서 카르복실기에 의해 나타나는 -OH 특성피크와 과 1730 cm⁻¹ 부근에서의 C=O 특성피크의 intensity가 증가하는 것으로 보아 카르복실기가 도입되었음을 알 수 있다.

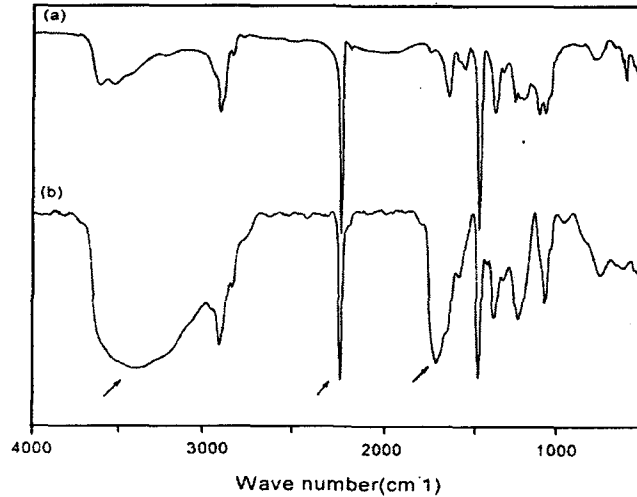


Figure 1. FT-IR spectra of PAN copolymers(AN : MA : IA = 92 : 3 : 5).
(a) before (b) after treatment.

IV. 결 론

단량체의 성분비에 따라 AN-MA-IA 3원 공중합체를 합성하고, 습식방사법에 의해 아크릴 섬유를 합성하고 관능화한 후 그 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. IA 함량이 증가할수록 Iminodiacetic acid group의 함량은 증가하였고, 각각이 특성피크의 흡수로부터 카르복실기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 “한국자원연구소 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업단의 연구비 지원”에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. C. C. Park, H. J. Kim, H. D. Kim and B. K. Kim : Static Charge Reduction of PAN from Blending with Hydrophilic Polymers : *J. of Korean Soc. of Textile Eng. and Chem.*, **26**, 2, page 25-30(1989)
2. J. D. Huh and H. S. Yoon : Melt Characteristics for the Melt Spinning of PAN : *Polymer(Korean)*, **12**, 6, page 507-513(1988)
3. I. G. Shin, S. H. Lee and S. M. Park : A Study on the Synthesis and Characteristics of Poly(Acrylonitrile-Methyl acrylate-Itaconic acid) Initiated by Redox System in Zinc Chloride Solution : *J. of Korean Fiber Soc.*, **37**, 9, page 493-499(2000)