

<연구논문>

## 물을 함유한 아크릴 중합체의 용융 및 용융점도 거동

오영세 · 오세천 · 김병규\*

(주)한일합섬 기술연구소, \*부산대학교 고분자공학과  
(1993년 7월 28일 접수)

## Melting and Melt Viscosity Behavior of Wet-PAN Systems

Young Se Oh, Se Cheon Oh and Byung Kyu Kim\*

Technical Research and Development Center,  
Hanil Synthetic Fiber Co. Ltd., Masan 630-791, Korea  
\*Dept. of Polymer Science and Engineering,  
Pusan National University, Pusan 609-745, Korea  
(Received July 28, 1993)

### 요 약

PDSC(pressurized differential scanning calorimeter)를 이용하여 물 또는 물-DMF(N,N-dimethylformamide) 혼합물을 함유한 아크릴로니트릴 중합체(wet-PAN)의 용점거동을 조사하였으며, wet-PAN 용융체의 점도 측정에 적합한 모세관형 점도계를 제작하여 전단속도 및 온도에 따른 점도변화를 고찰하였다. 물에 의한 wet-PAN의 용점 및 용융점도는 물의 함량이 증가함에 따라 점근적으로 감소하여 25 wt% 이상에서는 거의 일정하였다. 또한 물(25 wt% 기준)의 일부를 DMF로 대체하였을 경우에는 용점이 감소하였다. 한편 wet-PAN의 용융점도는 power-law 거동에 준하였으며 물계에서는 power-law 지수(n)가 0.16(190°C)~0.18(170°C)인데 비하여 물(95)~DMF(5) 혼합 물계에서는 0.24(175°C)~0.25(165°C)로서 점도의 전단담화거동이 약해졌으나, 흐름의 활성화에너지는 다소 증가하였다.

**Abstract**—The melting behavior and melt viscosity of wet-PAN, containing water or water-DMF mixture, were investigated using a PDSC (pressurized differential scanning calorimeter) and a capillary type viscometer, respectively. Melting temperature ( $T_m$ ) and melt viscosity of wet-PAN were decreased with increasing water content up to about 25 wt%, beyond which, however, both  $T_m$  and viscosity remained almost constant. Melt viscosity of wet-PAN was well fitted to a power-law model with power law index(n) ranging 0.16(190°C)~0.18(170°C) for water, and 0.24(175°C)~0.25(165°C) for water(95)~DMF(5) system.

**Keywords:** Polyacrylonitrile, Melting temperature, Melt viscosity, Capillary viscometer

### 1. 서 론

PAN(polyacrylonitrile, acrylonitrile 함량 85 wt% 이상)은 극성이 강한 니트릴기들의 쌍극자간 상호 작용(dipole-dipole interaction)으로 인하여 결정이

불규칙적인 나선 구조를 취하고 있으며, 용점에 도달하기 전 150°C 정도에서 변색하게 되고 180°C ~ 380°C의 범위에서 니트릴기의 자체 환화반응과  $\text{NH}_3$ , HCN 등의 기체를 발생시키는 분해반응이 일어나 용융가공이 불가능하다[1-7].

그러나 고온에서 PAN에 물을 첨가시키면 물분자와 니트릴기간의 회합(association) 혹은 니트릴기가 수화(hydration)됨으로써 니트릴기간의 결합(coupling)이 이완되어 PAN 분자는 유동성을 갖게 된다[8-11]. 이 사실은 폴리에스터 및 나일론처럼 아크릴섬유도 용융방사공법으로 제조될 수 있다는 것을 의미하며, 용매방사에 비해 비용이 저렴하고 무공해성이므로 이에 대한 많은 연구가 발표되고 있다[12-15]. 그러나 PAN의 수화온도가 물의 비점보다 훨씬 높아서 wet-PAN 용융체의 점도 거동에 관한 연구는 거의 보고된 바가 없다.

본 연구는 물 및 물-DMF 혼합물에 의한 wet-PAN의 용점 변화를 PDSC로 관찰하였으며, wet-PAN 용융체의 점도측정에 적합한 모세관형 점도계를 제작하여 여러 조건에서 점도거동을 측정하여 지수법칙 유동모델에 적용하여 유동지수를 구하고, 아레니우스 형의 도식에 의해 흐름의 활성화에너지를 구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에 사용된 시료는 (주)한일합섬에서 합성한 섬유제조용 PAN으로 GPC(gel permeation chromatography)에 의한 중량평균 분자량과 분자량 분포가 각각 148,000 및 1.7이고, IR(infra-red) 분석에 의한 중합체 조성은 acrylonitrile이 93, methyl acrylate가 7 mole%였다.

### 2.2. 열분석

고압 시차주사열량계(PDSC, Du Pont사 9900 series)를 이용하여 wet-PAN의 용점 및 결정화 온도를 측정하였다. 승온시 수분이탈을 방지하기 위해 large volume SUS capsule(PerKin-Elmer사)을 사용하였으며, 10°C/min 속도로 승온하면서 용융곡선을 얻고, 190°C에서 5분간 등온한 후, 5°C/min 속도로 강온하면서 결정화 곡선을 얻었다.

### 2.3. 점도측정

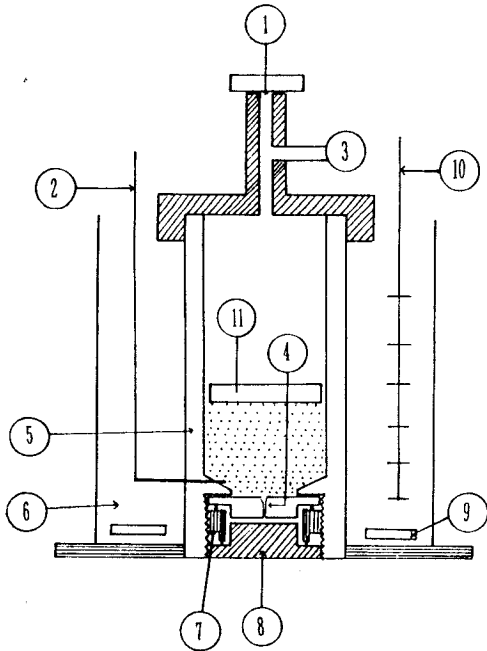
수분이탈이 없이 wet-PAN을 용융시키기 위해서는 포화수증기압 이상의 압력이 필요하기 때문에 이에 적합한 모세관형 점도계를 직접 제작하여 사용하였다(Fig. 1). 일정량의 아크릴 중합체에 물 또는 물-DMF 혼합물을 정해진 비율에 따라 고속믹서를 이용 고르게 혼합하여 wet-PAN을 제조하였다(Table 1 참조). 제조된 시료를 실린더에 넣고 공기를 없애기 위해서 프레스를 이용하여 1000 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착한 다음, 물이 증발할 수 없도록 모세관 하단에 캡을 끼우고 질소분배를 이용하여 약 10 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 미리 가하였다. 다음 20°C/min의 속도로 원하는 온도까지 간접 가열하고, 충분히 용융될 수 있도록 30분간 등온시킨 후 캡을 제거하고 압력을 변화시키면서 일정시간 무긴장하에서 용융 토출시켰다. 용융체가 외기로 토출될 때 첨가된 희석제가 갑자기 증발하게 되며 이때 용융체는 심하게 발포되면서 고화되었다. 토출된 시료는 충분히 건조시켜 무게를 측정할 다음 제거된 물을 포함한

Table 1. Percentage of diluents added to the experimental formulations

Condition Run #	Diluent			Experiment
	mole ratio of H <sub>2</sub> O/DMF	wt% of diluent*	mole of diluents**	
1	100/0	10	0.556	PDSC
2	100/0	15	0.833	PDSC, viscosity
3	100/0	20	1.111	PDSC, viscosity
4	100/0	25	1.388	PDSC, viscosity
5	100/0	30	1.667	PDSC, viscosity
6	100/0	40	2.222	PDSC
7	97.5/2.5	26.8	1.388	PDSC, viscosity
8	95/ 5	28.7	1.388	PDSC, viscosity
9	90/10	32.3	1.388	PDSC, viscosity

\*weight % of diluent in total weight (Wet-PAN)

\*\*mole of diluents added to 100 g of Wet-PAN



**Fig. 1.** Apparatus for measuring viscosity of wet-PAN melt; 1. N<sub>2</sub> pressurizing unit, 2. thermocouple, 3. pressure gauge, 4. capillary, 5. cylinder, 6. silicone oil bath, 7. capillary support, 8. cap, 9. heating element, 10. stirrer, 11. teflon plate.

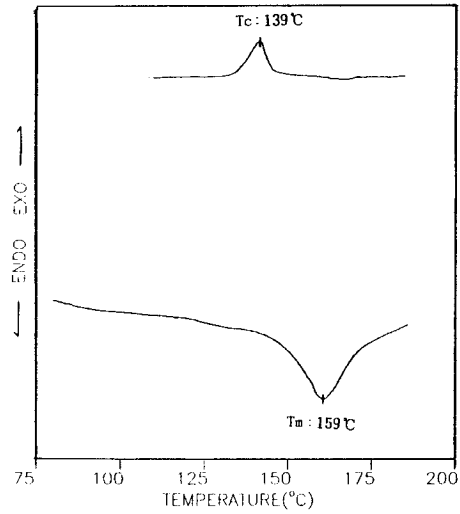
용량단위로 환산하여 기록하였다. 이때 용융체의 밀도는 PAN의 밀도(1.18 g/cm<sup>3</sup>)와 회석제 밀도의 중량 평균값을 사용하였다. 노즐 부분의 온도도 정확히 조절하였다.

모세관의 규격은 직경이 0.7 mm, L/D=2, 6, 11인 것을 사용하였으며 Bagley polt을 이용하여 전단점도를 얻었다.

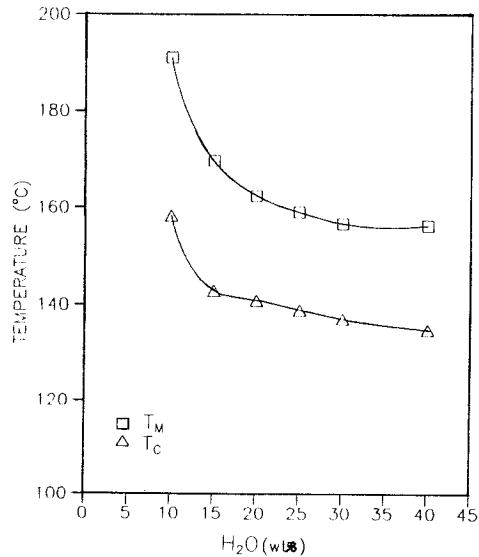
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Wet-PAN의 용융거동

일반적으로 건조 PAN은 강한 극성을 띤 니트릴기들의 쌍극자간 상호작용으로 인하여 융점이 300°C 이상으로 다른 합성섬유 재료에 비해서 대단히 높고, 융점 근처에서 분해되기 때문에 정확한 융점을 측정할 수 없다[19]. 그러나 물 혹은 용매를 회석제로 첨가하여 제조한 wet-PAN은 회석제의 가소화 작



**Fig. 2.** Pressurized DSC thermograms for a wet-PAN (run # 2): heating rate=10°C/min.; isothermal (190°C)=5 min.; cooling rate=5°C/min.



**Fig. 3.** Melting and crystallization temperatures for wet-PANs (run # 1, 2, 3, 4, 5, 6) as a function of water content.

용으로 인하여 융점이 상당히 감소하는 것으로 알려져 있다[8-10]. Fig. 2는 wet-PAN(run # 3)의 PDSC 열곡선인데, 융점(T<sub>m</sub>) 및 결정화 온도(T<sub>c</sub>)가 각각 159°C 및 139°C 에서 뚜렷하게 관찰되고 있으

며, 이 값은 dry-PAN에 비하여 현저히 낮은 값이다 [20]. Fig. 3은 물함량에 따른 wet-PAN의  $T_m$  및  $T_c$  변화를 종합적으로 나타낸 것으로 물함량이 증가할수록  $T_m$  및  $T_c$ 가 급격히 감소하다가 약 25 wt%(임계물함량) 이상부터는 거의 일정하였다. 이것은 임계함량을 초과한 물은 PAN의  $T_m$  강하에 참여하지 않고, wet-PAN 용융체가 소수성이기 때문에 상분리된 상태로 존재할 것으로 추정된다[21].

물과 나트릴기와는 수소 결합에 의해서 수화(hydration) 또는 회합(association)이 가능하나 PAN 분자쇄 중의 나트릴기들은 인접한 분자쇄의 나트릴기들과 쌍극자간 상호작용으로 강하게 연결되어 있어 상온에서는 물과의 수소결합에 의한 회합이 불가능하다. 그러나 고온에서는 쌍극자간 상호작용력이 감소하고 PAN 분자쇄의 운동성이 증가하여 물분자의 침투가 용이해져서 물과 나트릴기간의 회합이 가능해지고, 회합된 분자쇄는 유동성을 갖게 된다 [10].

따라서 PDSC 분석에서의 흡열 피크는 물과 나트릴기간의 회합에 의한 흡열반응을 나타내며, 발열 피크는 물과 나트릴기의 해리 및 나트릴기들의 상호작용력복원에 의한 발열반응에 기인한 것으로 볼 수 있다. 물과 나트릴기간의 회합이 한분자의 물과 한개의 나트릴기로 이루어지는 복합체(complex)이며, PAN 분자쇄 중의 나트릴기가 모두 쌍극자간 상호작용으로 연결되어 있다면 나트릴기가 모두 복합체를 형성하는데 필요한 물의 양은 PAN의 AN 함량에 따라 결정될 것이다. 본 실험에 사용된 PAN의 AN함량은 93 mole%이므로 이론적으로 필요한 물함량(임계물함량)은 23.5 wt%가 되고 그 이상의 물은 상분리된 상태로 존재하게 된다. Fig. 3에서 나타난 실험적인 임계물함량은 약 25 wt%로 이론적인 값과 약간의 차이가 있는데, 이는 실제 건조 PAN이 상온에서 수분을 약 0.9 wt% 함유하고 있으며, wet-PAN 용융체가 소수성이긴 하지만, 물과 회합된 상태인 점 등을 고려하여 미량(1~2 wt%)의 물을 녹일 수 있기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 4는 물함량에 따른 용융열을 나타낸 것으로 물함량이 증가할수록 용융열이 증가하다가 25 wt%에서 최대치를 나타내었다. 이 또한 임계물함량과 거의 일치하는 것으로 wet-PAN의 용융현상이 물과

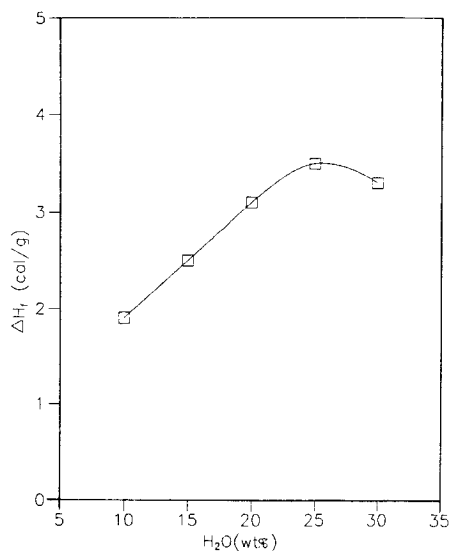


Fig. 4. Heat of fusion of wet-PANs (run #1, 2, 3, 4, 5, 6) as a function of water content.

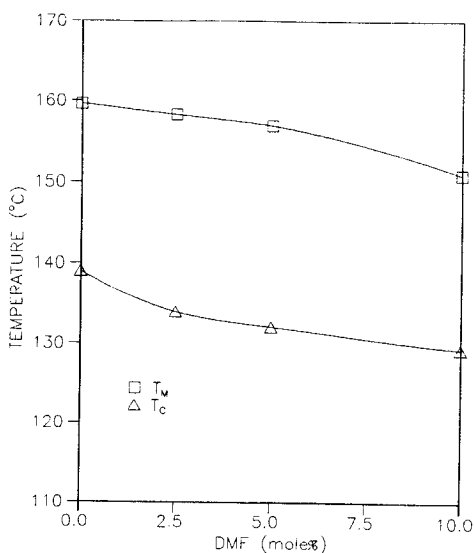


Fig. 5. Melting and crystallization temperatures of wet-PANs (run #4, 7, 8, 9) as a function of DMF mole%.

나트릴기간의 회합으로 일어난다는 것을 뒷받침하고 있다.

Fig. 5는 물-DMF 혼합물 중 DMF의 몰%에 따른 wet-PAN의  $T_m$  및  $T_c$  변화이다(run #4, 7, 8, 9).

그림에서 혼합물의 조성 및 함량은 wet-PAN 100g을 기준으로 하여 몰함량 25 wt%에 해당하는 1.39몰에서 DMF의 비율을 달리한 것이다. Fig.5에서 보듯이 물 대신 DMF가 일부 첨가됨으로써  $T_m$  및  $T_c$ 가 약간 감소하였다. 이는 순수 PAN이 DMF에 용해되는 온도가 약 70°C로 물과 니트릴기의 회합온도보다 DMF에 의한 니트릴기의 용매화 온도가 낮기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. Wet-PAN 용융점도거동

Fig. 6 및 Fig.7은 모세관형 점도계에서 각각 물 및 물-DMF 혼합물에 의한 wet-PAN(run #2, 8) 용융체의 유량(Q)에 따른 전체압력강하( $\Delta P_T$ )를 나타내고 있다. 그림에서 실선은 실험 data를 회귀분석하여 얻은 곡선으로 곡선식도 그림에 표시하였다. 그리고 Fig.8 및 9는 각각 Fig.6 및 7에 나타난 Q에 대한  $\Delta P_T$  관계식으로부터 임의의 유량에서 L/D비에 따라  $\Delta P_T$ 를 나타낸 Bagley polt이다. 두 그림에서 L/D에 따른  $\Delta P_T$ 의 변화가 일직선상에 놓여 있음을 알 수 있다.  $\Delta P_{Exit}$ 가 L/D비에 의존하는 경우에는 Bagley polt에서 구한  $\Delta P_E$ 가 실제  $\Delta P_{Em}$ 와  $P_{Exit}$ 의 합보다 크게 보정되는 경향이 있다[22]. 본 연구에서는 모세관의 입구압손실( $\Delta P_{Em}$ )을 Bagley polt에서 L/D=0인 점에서의  $\Delta P_T$ 값으로 적용하였다. Fig. 10

은 이상의 두 용융체에 대해서 Bagley plot에서 구한 압력손실( $\Delta P_{Em}$ )을 겉보기 전단속도에 따라 나타낸 것이다. 두 용융체의  $\Delta P_{Em}$ 는 지수함수로 깨끗이 fitting되는 것으로 보아 말단압손실은 주로  $\Delta P_{Em}$ 로서  $\Delta P_{Exit}$ 가 적거나 L/D비에 따른 영향이 없다는 것을 보여주고 있다.

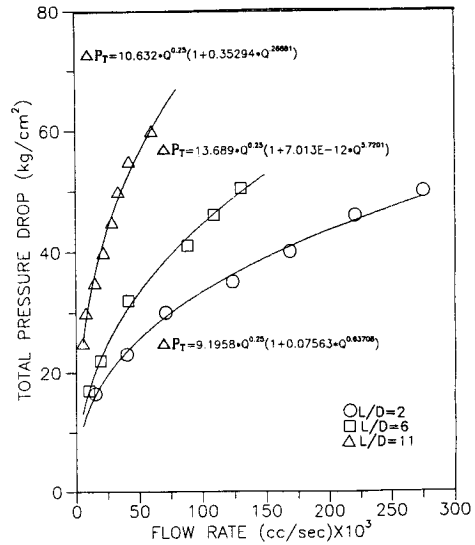


Fig. 7. Total pressure drop vs. flow rate for a wet-PAN melt (run #8) at 170°C.

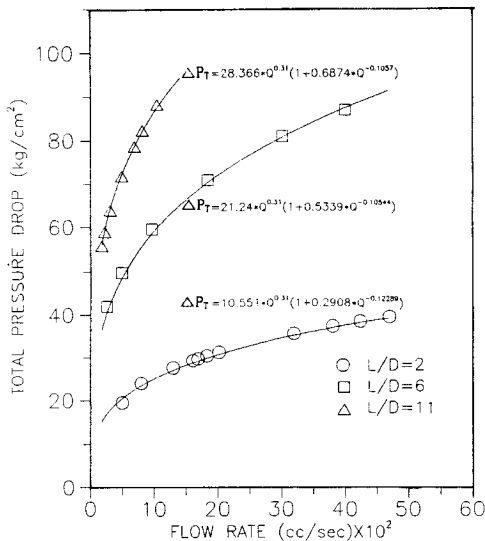


Fig. 6. Total pressure drop vs. flow rate for a wet-PAN melt (run #2) at 180°C.

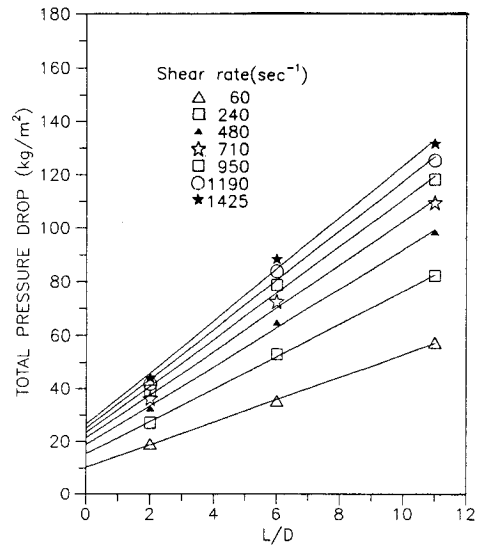


Fig. 8. Total pressure drop vs. L/D ratio for a wet-PAN melt (run #2) at 180°C.

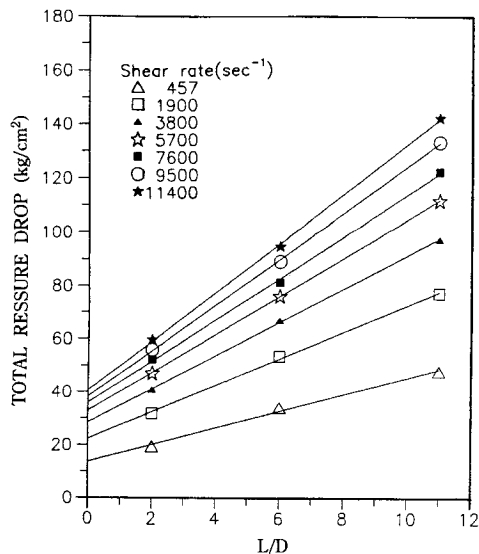


Fig. 9. Total pressure drop vs. L/D ratio for a wet-PAN melt (run #8) at 170°C.

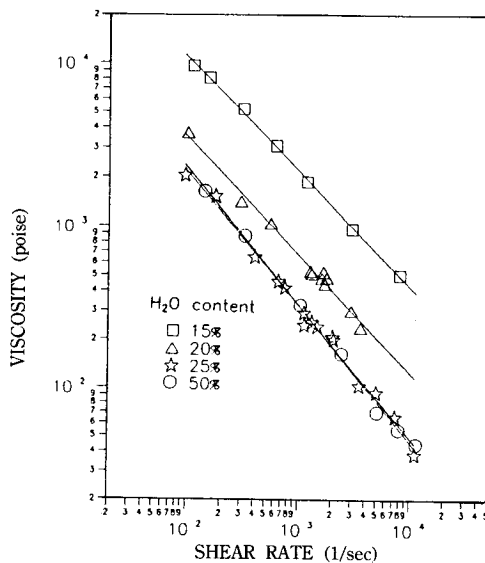


Fig. 11. Viscosity curve of wet-PAN melts (run #2, 3, 4, 5) in various water content at 180°C.

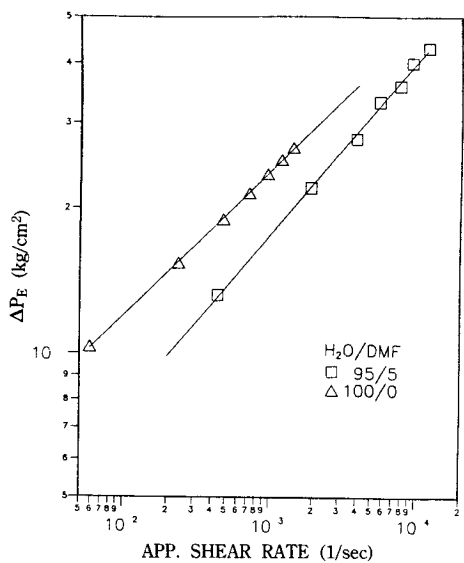


Fig. 10. Total pressure loss vs. apparent shear rate for a wet-PAN melt (run #4, 8).

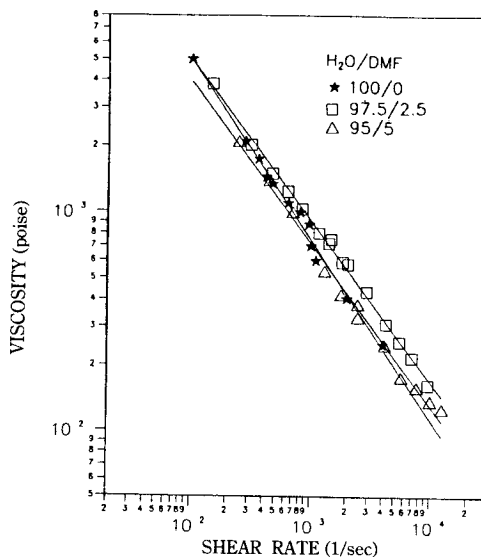


Fig. 12. Viscosity curve of wet-PAN melts (run #4, 7, 8) in various DMF mole% at 170°C.

Fig. 11은 물함량에 따른 wet-PAN 용융체의 전단 의존 점도를 나타낸 것이다. 전체적으로 용융점도는 power-law에 잘 맞는 전단담화(shear thinning) 거동을 보이며 물함량을 증가할수록 점도가 감소하다가, 25 wt% 이상에서는 거의 변화가 없고, 전단

의존성만 약간 증가하였다. 이런 현상은 wet-PAN의 용융거동에서 언급한 바와 같이 wet-PAN의 용융이 물과 니트릴기와의 회합에 의한 것으로, 쌍극자간 상호작용으로 연결된 모든 니트릴기가 물과 회합되는 임계물함량 이상의 물은 대부분 용융체와 완전히

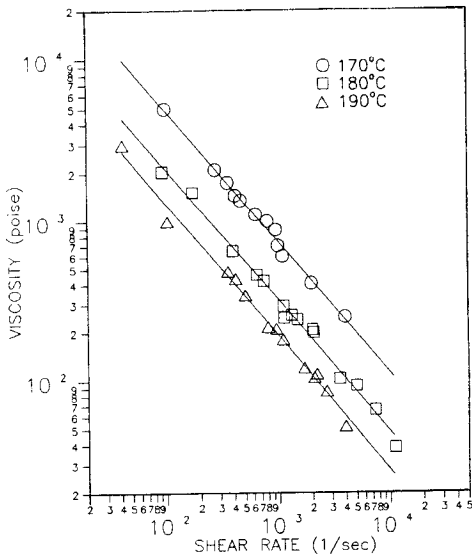


Fig. 13. Viscosity curve of wet-PAN melt (run #4) at various temperatures.

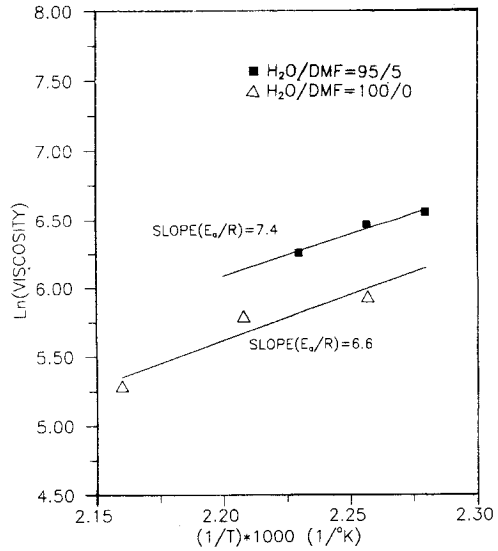


Fig. 15. Arrhenius plot for wet-PAN melts (run #4, 8) at 1,000 s<sup>-1</sup>.

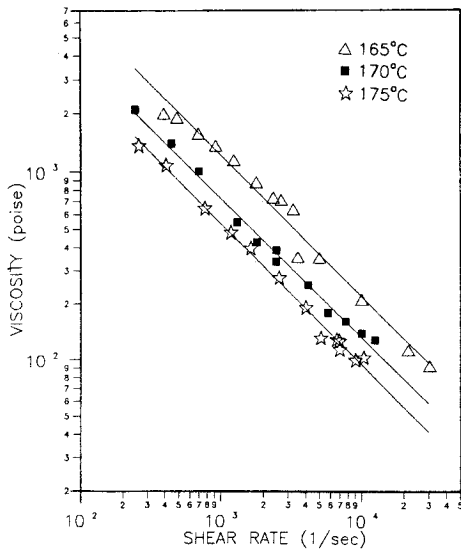


Fig. 14. Viscosity curve of wet-PAN melt (run #8) at various temperatures.

Table 2. Power-law parameters for wet-PAN melts in  $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$

Sample	Temperature(°C)	m(Pa·s <sup>n</sup> )	n(-)
run #4	170	21440	0.18
	180	9485	0.17
	190	6266	0.16
run #8	165	21143	0.25
	170	11885	0.24
	175	9709	0.24

인한 용융체의 벽면슬립 현상으로 전단의존성이 약간 증가한 것으로 생각된다. 그리고 물함량이 10 wt% 이하이면 연결된 니트릴기가 많아 PDSC 분석에서 융점은 나타나지만 유동성은 거의 없었다.

Fig. 12는 DMF를 포함한 물과 PAN계에서 희석제의 조성에 따른 wet-PAN의 전단점도를 나타낸 것이다(run #4, 7, 8). 그림에서 보듯이 물계에서 보다 물-DMF계에서 용융체의 전단의존성이 다소 감소하였다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 용융체 내에 녹아있는 물분자에 의한 벽면슬립 현상이 일어나지 않기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 높은 전단력하에서 물계의 용융체가 오히려 낮은 점도값을 나타내고 있다. Fig. 13 및 Fig. 14는 각각 물 및

충분리된 상태로 밀도차에 의해 용융체 위에 존재하므로 용융체의 점도에는 거의 영향이 없는 것으로 판단된다. 다만 자유로운 상태로 용융체에 녹아 있는 아주 미량의 물(1~2%)이 캐필러리 통과시 에너지 최소화 법칙에 의해 벽면으로 이동하게 되고, 이로

물-DMF 혼합물이 첨가된 wet-PAN(run #4.8)의 전단점도를 여러 온도에서 측정한 것이며, Table 2는 두 용융체의 power-law 파라미터를 나타낸 것이다. 물(95)-DMF(5) 혼합물계에서는  $n$ 값이 0.24(175°C)~0.25(165°C)인데 비하여 100% 물계에서는 0.16(190°C)~0.25(170°C)로서 점도의 전단의존성이 보다 감소하였다. 두 계에서 공히 온도가 증가할수록  $m$ 값은 급격히 감소하였으며,  $n$ 값은 일반적 거동과 달리 약간 감소하였다. 온도증가에 따른  $n$ 값의 감소는 용융체가 유사용융체로 된다는 의미를 내포하고 있으나, 본 실험에서의 상반되는 결과는 용융체에 존재하는 희석제가 캐필러리 통과와 동시에 갑자기 증발하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 15는 이상의 두 용융체(run #4, 8)의 Arrhenius plot이다. 이때 점도는 전단속도  $1000 \text{ sec}^{-1}$ 에서의 값을 사용하였다. 흐름의 활성화에너지는 점도의 온도의존성을 나타내는 것으로, 물계보다 물-DMF 혼합물에 의한 용융체의 점도가 온도의존성이 다소 큰 것으로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 공업기반기술사업의 기술개발 결과중 일부임.

## 참고문헌

1. C.R. Bohn, J.R. Schaeffgen and W.O. Statton, *J. Polym. Sci.*, **55**, 531 (1961).
2. J. Klement and P. Geil, *J. Polym. Sci.*, **6**, 1381 (1968).
3. S.B. Warner, *Polymer Letters*, **16**, 287 (1978).
4. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **9**, 1277 (1970).
5. O.P. Bahl and L.M. Manacha, *Carbon*, **13**, 297 (1975).
6. R.B. Mathar, P.P. Bahl and D. Gupta, *Fiber Science and Technology*, **21**, 223 (1984).
7. N. Grassie and J.M. Hay, *J. Polym. Sci.*, **56**, 189 (1962).
8. B.G. Frushour, *Polymer Bulletin*, **4**, 375 (1984).
9. B.G. Frushour, *Polymer Bulletin*, **11**, 375 (1984).
10. U.S.Pat. **3**, 896, 204 (1975).
11. G.P. Daumit, Y.S. Ko, C.R. Slater, J.G. Venner, D.W. Wilson, C.C. Young, and H. Zabaleta, *20th Int. SAMPLE Tech Conf.*, **Sept.**, 27 (1988).
12. U.S.Pat. **3**, 984, 601 (1976).
13. U.S.Pat. **3**, 991, 153 (1978).
14. U.S.Pat. **4**, 461, 739 (1989).
15. Eur. Pat. **0 355 764** (1989).
16. Z. Tadmor and C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", John Wiley & Sons, New York, P176-178 (1979).
17. E.B. Bagley, *J. Appl. Polym. Phys.*, **28**, 624 (1957).
18. C.D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, P89-116 (1976).
19. G. Henrici-Olive and S. Olive, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 123 (1979).
20. B.G. Min, T.W. Son, B.C. Kim, and W.H. Jo, *Polymer Journal*, **24**(9), 841 (1992).
21. B.G. Frushour, *Polymer Bulletin.*, **7**, 1 (1982).
22. C.D. Han, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 375 (1973).