

<研究論文(學術)>

## 무기충전재가 PAN의 수화용융특성에 미치는 영향에 관한 연구(I) -PAN 수화용융체의 유변학적 특성-

민병길 · 손태원\*

금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학전공

\*영남대학교 섬유패션학부

(2000년 7월 24일 접수)

## Effect of Inorganic Fillers on the Properties of Hydrated PAN Melt(I) -Rheological Properties of Hydrated PAN Melt-

Byung Ghyi Min and Tae Won Son\*

*School of Advanced Materials and System, Kumoh National University of Technology, Kumi, Korea*

*\*School of Textile and Fashion, Yeungnam University, Kyongsan, Korea*

(Received July 27, 2000)

**Abstract**—The melting behavior of hydrated polyacrylonitrile (PAN) and the rheological properties of hydrated PAN melt were investigated using DSC and modified capillary rheometer. With increasing the water content,  $T_m$  of the hydrated PAN was rapidly decreased and finally levelled off above a critical water content. However, the melt viscosity was further decreased even above the critical water content. The hydrated PAN melt showed a typical shear thinning behavior. In arrhenius plot, when the hydrated PAN melt was supercooled, it exhibited a different dependency on temperature from that above melting temperature.

### 1. 서 론

폴리아크릴로니트릴(PAN)의 구조상 중요한 특징은 분자사슬의 극히 인접한 거리에 강한 극성을 가진 니트릴기가 축쇄로 존재한다는 것이다. 분자사슬내 및 분자사슬간의 니트릴기에 의한 dipole-dipole 상호작용으로 인하여 PAN분자사슬은 불규칙한 나선형구조로서 상당한 강직성을 가진다<sup>1,2)</sup>. 이에 따라서, PAN은 지방족 주쇄를 가진 고분자로서는 이례적으로 높은 약 320°C의 용점( $T_m$ )을 나타낸다<sup>3)</sup>. 한편, 강한 극성을 지닌 니트릴기의 존재로 인하여 일반적인 조건하에서 PAN은  $T_m$ 에

도달하기 이전에, 잘 알려진 바와 같이 환화반응 등의 발열반응을 일으키므로서  $T_m$ 을 관찰할 수도 없고 따라서, 안정한 용융체를 얻기가 어렵기 때문에 3대 합성섬유의 하나인 아크릴섬유는 현재까지 용이한 용융방사법으로 생산되지 못하고 있다.

Coxe<sup>4)</sup>가 PAN에 물을 혼합하여 밀폐상태에서 가열하면 PAN자체의  $T_m$ 보다 훨씬 낮은 온도영역 즉, 분해성 발열반응이 거의 일어나지 않는 온도에서 용융체를 얻을 수 있다는 것을 보고한 이후로 이를 이용한 PAN의 용융현상에 관한 연구가 상당히 진행되었다. 이와 같이, 물에 의하여 PAN의 용점이 강하하는 현상, 즉 물이 PAN의 가소제

역할을 하는 현상은 니트릴기 사이의 dipole-dipole 상호작용이 니트릴기-물분자 사이의 결합으로 대체되기 때문이다. 이 변화는 Laser Raman Spectroscopy(LRS)로 관찰하면 PAN-물분자의 반응온도에서 니트릴기의 스트레칭 진동수인  $2,234\text{cm}^{-1}$ 의 밴드가 사라지고,  $2,050\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 밴드가 생기는 bathochromic shift를 볼 수가 있는데, 이는 단순히 수소결합에 의한 물-니트릴 상호작용에 의한 것이라기 보다는 고온 고압하에서 니트릴기의 가역적 수화현상(hydration)이 일어나기 때문이라고 할 수 있다<sup>5)</sup>. 이와 같은 수화에 의하여 PAN의  $T_m$ 을 크게 낮출 수가 있고 또한, 충분한 가공성을 얻을 수가 있기 때문에 물을 사용한 용융방사법으로 아크릴섬유를 제조하는 연구가 많이 진행되어 왔다<sup>6,7)</sup>. 최근에 PAN 용융체의 특정한 과냉각상태(supercooled state)에서의 단순압출물이 p-결합을 가진 아라미드 등의 액정상태로부터 얻은 압출물에서 보고된 바<sup>8)</sup>와 유사하게 후연신과정을 거치지 않고도 고도의 분자배향을 가진 상태를 쉽게 얻을 수 있다는 것을 보고한 바 있다<sup>9)</sup>.

본 시리즈에서는 이와 같은 PAN 수화물(hydrate)의 특이한 현상의 원인을 밝히기 위한 연구결과를 보고하고자 한다. 특히 PAN 수화물로부터 얻은 압출물이 액정과 유사한 특성을 갖는 것이 PAN 수화물의 유변학적 특성과 밀접한 관련이 있다고 믿어지므로 본 연구에서는 PAN 수화물의 유변학적 거동에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용한 시료는 직접 합성한 PAN homopolymer와 국내의 태광산업으로부터 공급받은 것으로서 88 wt%의 아크릴로니트릴과 12 wt%의 비닐아세테이트의 조성을 가진 PAN 공중합체(이하 본 논문에서는 T-PAN으로 표기)를 사용하였다. DMF 희박용액으로부터  $25^\circ\text{C}$ 에서 측정된 intrinsic viscosity $[\eta]$ 를 아래의 Mark-Houwink-Sakurada 식<sup>10)</sup>에 적용하여 계산한 T-PAN의 점도평균분자량( $M_v$ )은 약  $82,000\text{g/mol}$ 이었다.

$$[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} M_v^{0.75} \quad (1)$$

PAN 시료는 물과 혼합하기 이전에 건조기 속

에서 충분히 건조시킨 후에 사용하였다. 이 PAN 시료는 현탁중합법으로 얻은 미세분말상태로서 고속회전믹서로 용이하게 물과 균일하게 혼합할 수 있었다. 본 실험에서 주로 사용한 PAN/물의 비인 100/30로 혼합된 상태는 PAN 미세분말이 날리지 않을 정도의 상태였다.

PAN/물 혼합물의 열분석을 위한 DSC는 Perkin-Elmer DSC7을 사용하였다. 수화에 의하여 비록 PAN의  $T_m$ 이 낮아졌으나 아직 상압에서의 물의 비등점인  $100^\circ\text{C}$ 보다는 훨씬 높기 때문에, 시료를 담는 DSC용 일반 알루미늄 팬이나 액체용 팬으로는 고온에서의 물의 증발을 억제할 수가 없기 때문에 사용할 수가 없다. 따라서, 본 실험에서는 Fig. 1과 같이 고무 O-ring이 달려있어 220psi의 압력까지 견딜 수 있는 고압용 캡슐(Perkin-Elmer large volume stainless steel capsule, Part No. 319-0218)을 사용하였다. 약 40~70mg의 균일하게 혼합한 PAN/물의 혼합물을 캡슐 아래용기에 다져 넣고 퀵프레스로 캡슐 덮개를 고정시켰다.  $T_m$  및 용융결정화온도( $T_c$ )를 얻기 위한 승온 및 강온은  $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였으며, PAN 수화물의 용융체로부터 등온결정화 온도까지는  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 급냉시켰다. 용융열( $\Delta H_f$ )의 계산은 indium standard를 사용하여 계산하였다.

PAN 수화용융체의 유변학적 특성은 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 피스톤식 캐필러리 레오미터를 사용하여 측정하였다. 3개의 테프론 O-링을 피스톤 끝부분에 장착하여 물의 증발을 막았다. 용융체의 점도는 Dynisco<sup>®</sup> 압력 트랜스듀스를 사용하여 얻었다. 토출속도는 피스톤의 속도로부터 구하였으며 이로부터 겔보기 전단율(apparent shear rate)을 계산하였다. 모든 실험은 Fig. 3과 같은 직경 0.5mm, L/D=3의 다이를 사용하여 행하였다.

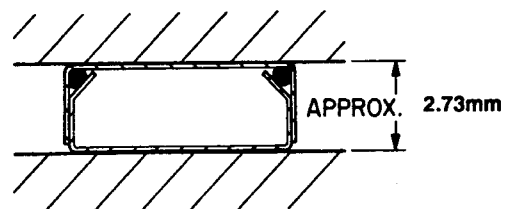


Fig. 1. Schematic diagram of the large volume stainless steel DSC capsule.

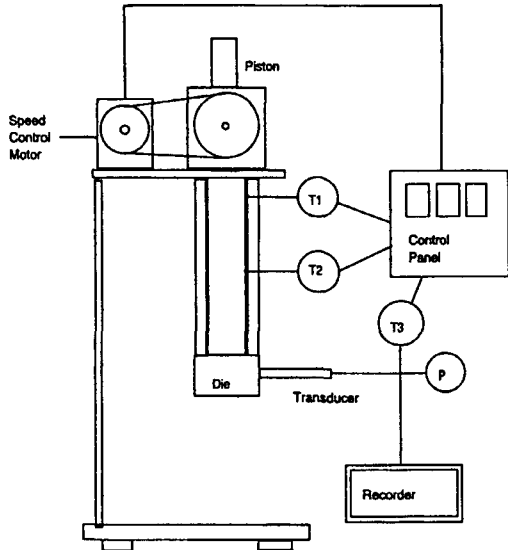


Fig. 2. Schematic diagram of the piston-type apparatus used for rheological measurements and spinning(Ti : thermocouples; P: pressure transducer).

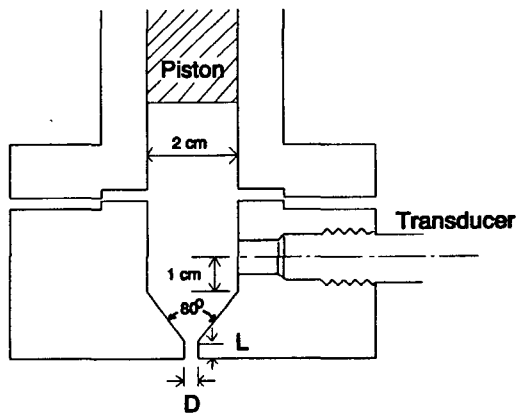


Fig. 3. Drawing of the die used for rheological measurements and spinning.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PAN의 수화용융거동

서론에서도 언급한 바와 같이 PAN에 있어서 분자사슬내 및 분자사슬간의 니트릴기에 의한 dipole-dipole 상호작용을 열분해반응온도보다 낮

은 온도영역에서 깨어주어야만 가공성을 얻을 수가 있다. 이를 위해서는 유전상수가 큰 화합물들인 formamide, acetamide, ethylene glycol, propylene glycol, ethyl cyanoacetate, glycerin, 물 등을 들 수 있으나, 실질적으로 회수문제가 없는 물이 가장 효과적이라고 할 수 있다. Fig. 4는 PAN homopolymer의 DSC 분석곡선으로서, 건조상태의 PAN(그림의 A)는 90°C 부근에서 유리전이온도( $T_g$ )만 나타날 뿐 180°C까지 특별한 전이점은 보이지 않는다. 이 PAN을 200°C 이상 가열하면 용융이전에 환화, 가교 및 분해 반응에 의한 큰 발열 피크가 관찰되며 따라서  $T_m$ 은 관찰되지 않는다. 그러나, PAN에 물을 혼합하여 밀폐된 상태에서 관찰하면 그림의 (B), (C)에서와 같이 부반응 이전 즉 200°C이하에서 뚜렷한 용융피크와 결정화 피크가 나타난다. 이는 니트릴기에 의한 dipole-dipole 상호작용이 니트릴-물의 결합으로 대치되어 PAN 수화물(hydrate)이 형성되기 때문이다. 이 hydration반응은 가역적 반응으로서 수회 반복하여도 그림의 (D)와 같이 큰 변화없이 관찰된다.

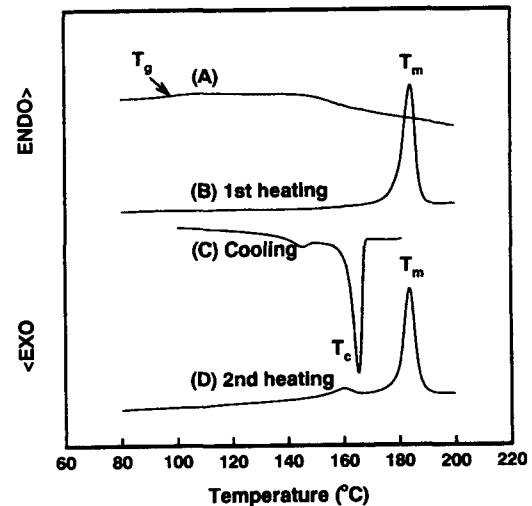


Fig. 4. DSC thermograms of dry (A) and wet (B,C,D) homo-PAN containing 50wt% of water.

이 수화에 의한 용점은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 물의 함량이 증가할수록 급격히 감소하다가 니트릴기 하나당 한 분자의 물이 결합하는 임계함

수를 이후에는 물에 의한 더 이상의 용점감소는 보이지 않으며, 임계점 이상의 과량은 물은 PAN 수화물과 상분리되어 자유수(free water)로 존재한다. PAN 수화용점은 공단량체가 도입되면 더욱 낮아지는데 공단량체의 종류에 따라서 용점저하도가 달라진다<sup>11~13)</sup>.

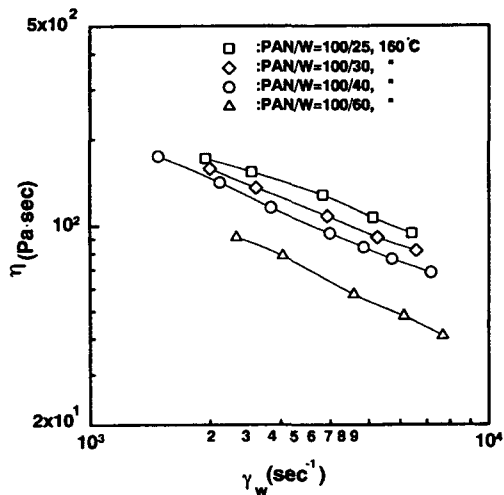


Fig. 5. Dependence of the melting and crystallization temperature of T-PAN on water content.

3.2 PAN 수화용융체의 유변학적 특성

앞에서 언급한 바와 같이, PAN/물 용융체를 과냉각시킨 상태에서 압출할 때 액정상태에서와 유사하게 높은 분자배향도를 갖는 구조물이 후연신 과정없이 직접 얻어지는 특이한 현상을 보이는 메커니즘을 규명하기 위해서는 수화용융체의 유변학적 거동을 조사하는 것이 필요하다고 생각한다.

고분자 물질의 유변학적 특성을 측정하는 장치는 ① cone-and-plate식, ② two-concentric cylinder식, ③ parallel-plate식, ④ capillary식 등 여러 형태가 있으나, PAN 수화용융체는 물의 비등점 이상에서 형성되기 때문에 물의 증발이 억제된 밀폐된 상태에서만 얻어질 수 있으므로 ①~③과 같은 오픈상태에서 측정하는 장치는 사용할 수 없다. 또한, 일반적인 capillary viscometer도 충분한 밀봉상태가 얻어지지 않기 때문에 사용하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 그 동안의 경험을 토

대로 실험실 규모의 피스톤식 압출기를 직접 제작하고, 여기에 Dynisco® transducer를 장착하여 압출조건을 다양하게 변화시키면서 PAN 수화용융체의 유변학적 특성을 측정하였다.

Dynisco® transducer로 측정된 압출압력(ΔP)와 피스톤 속도를 다음 식에 대입하여

전단응력(τ<sub>w</sub>)과 겉보기 전단율(γ̇<sub>app</sub>)을 구하였다<sup>14,15)</sup>.

$$\tau_w = (\Delta P/L)R/2 \tag{2}$$

$$\dot{\gamma}_{app} = 4Q/\pi R^3 \tag{3}$$

여기서, Q는 피스톤 속도로부터 계산한 부피도출량, R과 L은 각각 capillary의 반경과 길이를 의미한다.

겉보기 전단율은 다시 다음의 Rabinowitch-Mooney 식<sup>16)</sup> 의하여 wall 전단율(γ̇<sub>w</sub>)로 변환하였다.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_{app}}{4} \left( 3 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_{app}}{d \ln \tau_w} \right) \tag{4}$$

따라서, 압력과 토출속도만 측정하면 flow curve라고 부르는 전단율에 대한 전단응력의 변화를 얻을 수가 있다.

Fig. 6은 위에서 설명한 방법에 의하여 물의 함량을 변화시키면서 얻은 T-PAN 수화용융체의 flow curve이다. 그림에 잘 알 수 있는 바와 같이 물의 함량이 증가할수록 용융점도가 낮아지는 것을 알 수 있다. Fig. 5에서 PAN의 용점을 강하시키는 데에는 물의 함량에 임계값이 존재하여 더 이상의 물은 용점을 강하시킬 수가 없었으나, 용융 점도에 있어서는 본 연구에서 사용한 T-PAN의 임계함수율인 PAN/물=100/30 이상에서도 계속 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 임계함수율 이상에서는 자유로운 물분자들이 많아짐으로써 방사 또는 압출시에 발포현상이 심해져서 제어하기가 힘이 드는 문제가 있다.

한편 각각의 물의 함량에 있어서 전단율이 증가함에 따라 전단응력이 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. Flow curve가 직선성을 보인다는 것은 다음 식들에 의한 power law를 따르고 있음을 의미한다.

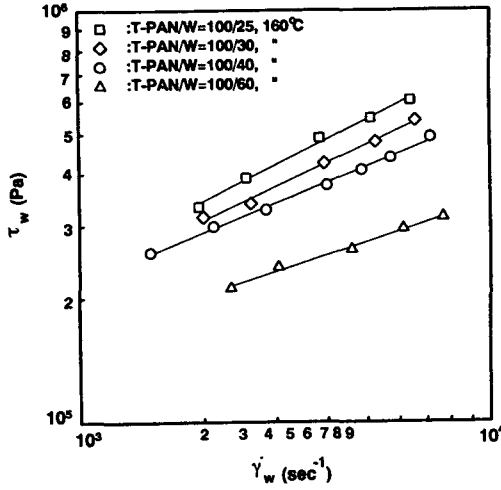


Fig. 6. Flow curves for hydrated melt of T-PAN containing various water contents obtained at 160°C.

$$\tau_w = K (\dot{\gamma}_{app})^n \quad (5)$$

$$n = \frac{d \ln \dot{\gamma}_{app}}{d \ln \tau_w} \quad (6)$$

Fig. 7은 power law 지수인 n값이 물의 함량에 따라 변하는 것을 보여주고 있다. 또한 물의 함량에 관계없이 지수 n이 1보다 작은 값을 나타내었다. n값이 낮아질수록 shear thinning 거동이 커진다는 것을 의미하므로 물의 함량이 증가할수록 용융상태에서의 PAN분자사슬이 dipole-dipole 상호작용이 약화됨으로써 사슬이 점점 자유로워진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 전단율에 따른 용융점도( $\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w$ )를 나타내는 것이다. PAN 수화용융체 역시 일반 고분자 용융체와 같이 shear thinning 거동을 잘 보여주고 있다.

Fig. 9는 온도의 역수에 대한 점도를 나타내는 Arrhenius plot이다. 여기에서 직선의 기울기는 용융체의 흐름에 소요되는 에너지 즉 흐름에 대한 저항성을 의미한다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수화용융체를 융점이하로 과냉각시킬 경우 기울기가 커지는 것으로 나타났는데 이 거동은 과냉각 상태에서 일부 탈수(dehydration)현상이 나타나는 것을 의미한다. 즉, 탈수 현상이 일어나면 원래의 dipole-dipole 상호작용이 복원되어 용융흐름

성이 낮아짐으로써 용융점도가 높아지는 것으로 생각된다.

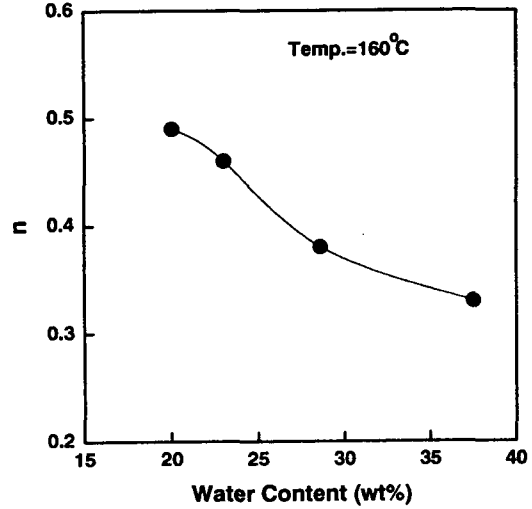


Fig. 7. The n values as a function of water content.

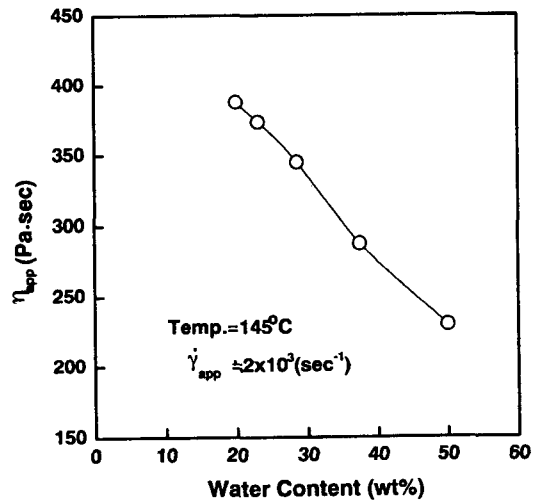


Fig. 8. Dependence of the viscosity of T-PAN on the water content.

#### 4. 결 론

물의 증발이 억제된 밀봉상태에서 불용성인 PAN에 물을 혼합하여 가열할 경우 수화현상에

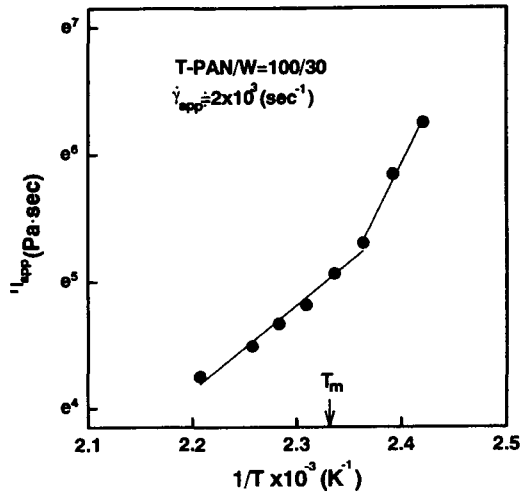


Fig. 9. An Arrhenius plot of viscosity versus reciprocal temperature.

의하여 PAN의 용점이 저하되어 유동성의 용융체가 형성되었다. 수화용융체는 전형적인 shear thinning 거동을 나타내었으며 물의 함량이 증가할수록 용융점도가 낮아짐을 알 수 있었다. 용융 후에 냉각시킴에 따라 용융점도가 비례하여 증가하다가 용점이하에서는 더 크게 증가하는 것으로 보아 과냉각상태에서는 일부의 수화된 물이 탈수되어 결정화가 진행되기 때문인 것으로 보인다. 따라서, 과냉각상태에서 PAN 수화물을 압출할 경우 액정과 유사한 고도의 분자배향과 피브릴구조가 얻어지는 것은 과냉각상태에서 액정이 형성되는 것은 아니라는 결론을 얻을 수 있다. 향후 계속된 연구에서 과냉각상태에 대해 더 연구를 진행하여 확실한 결론을 얻고자 한다.

### 감사의 글

본 연구는 1997년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구된 논문입니다.

### 참고문헌

1. G. Hinrichsen, *Angew. Macromol. Chem.*, **20**, 121(1974).
2. G. Henrici-Olive and S. Olive, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 123(1979).
3. W. R. Krugbaum and N. Tokita, *J. Polym. Sci.*, **18**, 213(1960).
4. C. D. Cox, *U.S. Patent* 2,585,444(1952).
5. R. A. Blickenstaff, *U.S. patent* 3,984,601 (1976).
6. R. E. Opferkuch, *U.S. Patent* 3,388,202(1968).
7. H. Porosoff, *U.S. Patent* 4,163,770(1979).
8. 윤한식, 손태원, 이철주, 민병길, 조재환, *U.S. Patent* 5,454,910 (1995); *Germany patent* 4,128,943(1994); *대한민국특허* 93-68060(1993).
9. B. G. Min, T. W. Son, B. C. Kim, and W. H. Jo, *Polymer J.*, **24**, 841(1992).
10. R. L. Cleland and W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **17**, 473(1955).
11. B. C. Kim, B. G. Min, T. W. Son and C. J. Lee, *Polymer International*, **37**, 191(1995).
12. B. G. Frushour, *Polym. Bull.*, **4**, 305(1981).
13. B. G. Frushour, *Polym. Bull.*, **7**, 1(1982).
14. C. D. Han and K. U. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 395(1971).
15. C. D. Han and K. U. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 95(1973).