

# Gelation Behavior of Modified Polyacrylonitrile/ Dimethyl Formamide-Solutions

한삼숙, 오영세, 송기원\*

(주)한일합섬 기술연구소, 부산대학교 섬유공학과\*

## 서론

Polyacrylonitrile(PAN)는 nitrile기의 강한 dipole-dipole interaction에 의해 용융되지 않기 때문에 고농도 PAN-solution이 공업적으로 이용되어 왔다. 이러한 PAN-solution은 solvent 종류에 따라 다소 차이는 있지만, 유동이 없을 경우 gelation을 일으키기 쉽다. 특히 아크릴 습식 방사 공정에 있어서 방사 원액의 gelation은 이송 process중 점도 상승등의 요인으로 유체의 원활한 흐름을 저해하고 노즐 토출시 사절의 원인이 될뿐만 아니라 섬유 물성의 불균일성을 일으킨다.

그중 PAN/DMF-solution의 gelation에 대하여 많은 이론들이 제시되어 있지만<sup>(1~7)</sup>, modified PAN/DMF-solution에 대한 연구는 거의 없는 상태이다. 따라서 본 연구에서는 comonomer 성분 및 조성이 다른 섬유용 PAN/DMF-solution의 gelation거동을 조사하여 고농도 PAN-solution의 gelation거동을 파악하고 공정중 gelation을 최소화하는 조건을 찾고자 하였다.

## 실험

AIBN을 개시제로 사용하여 DMF계에서 용액 중합한 Acrylonitrile(AN)/Methyl acrylate(MA), Acrylonitrile(AN)/2-acrylamido 2-methyl 1-propane sulfonate sodium salt(SAMPS) 공중합체를 60°C에서 DMF에 재용해하여 PAN/DMF-solution을 얻었다. 용액의 일부는 gelation거동을 조사하였고, 일부는 상온에서 film casting하여 -15°C에서 16시간 방치한 후 0°C에서 탈용매시켜 gel화된 film을 제조하여 물성 및 morphology를 조사하였다. Gelation거동은 Rheometer를 이용하여 측정된 viscosity변화로서 온도 및 분자량에 따른 영향을 조사하였으며, critical gel concentration( $C^*$ )은 직경 15mm tube 내에서 용액의 유동성 고찰을 통하여 평가하였다. Gel화된 film의 mechanical property는 Rheovibron 및 Tensilon으로 측정하였고, morphology는 SEM을 이용하여 평가하였다.

## 결과 및 고찰

PAN/DMF-solution상태에서는 comonomer함량이 증가할수록 gelation-time이 길어지고, 용액의 방치 온도가 낮고 분자량이 클수록 gelation-time이 짧아진다. 그리고 gelation에 필요한 임계농도( $C^*$ )는 분자량이 크고, 방치 온도가 낮으며 comonomer함량이 적을수록 낮아짐을 알수 있다. 이것은 용액내 molecular chain의 mobility가 감소하여 monomer unit의 stereo regular sequence에서 분자간 dipole-dipole interaction이 증가하고 이때 nucleation process에 의해 생긴 "ordered junction zone"이 gelation을 일으키기 때문이다.

한편 이온성 comonomer를 사용한 경우 gelation-time이 상당히 길어지고, 온도에 따른  $C^*$ 의 변화가 적었다. 이것은 비이온성 comonomer를 사용한 경우와 비교해서 온도에 따른 용액의 점도변화, 즉 활성화 에너지가 적은 것으로도 확인되었듯이 고농도로 용해된 경우 polymer chain간의 ionic interaction에 의해 ordered junction zone 생성이 어려워지는 것으로 생각된다.

PAN 종류에 관계없이 gelation된 film 파단면의 구조는 gelation되지 않은 경우보다 매우 조밀하다. 이는 gelation됨으로써 ordered junction zone이 형성되어 film casting시 침전 입자간의 응집이 매우 강하다는 것을 의미한다. 또한 AN/MA 공중합체 보다 AN/SAMPS 공중합체의 침전구조가 더욱 조밀한 것은 SAMPS unit가 이온성으로 침전 형성시 느린 응고에 기인한 것으로 해석된다.

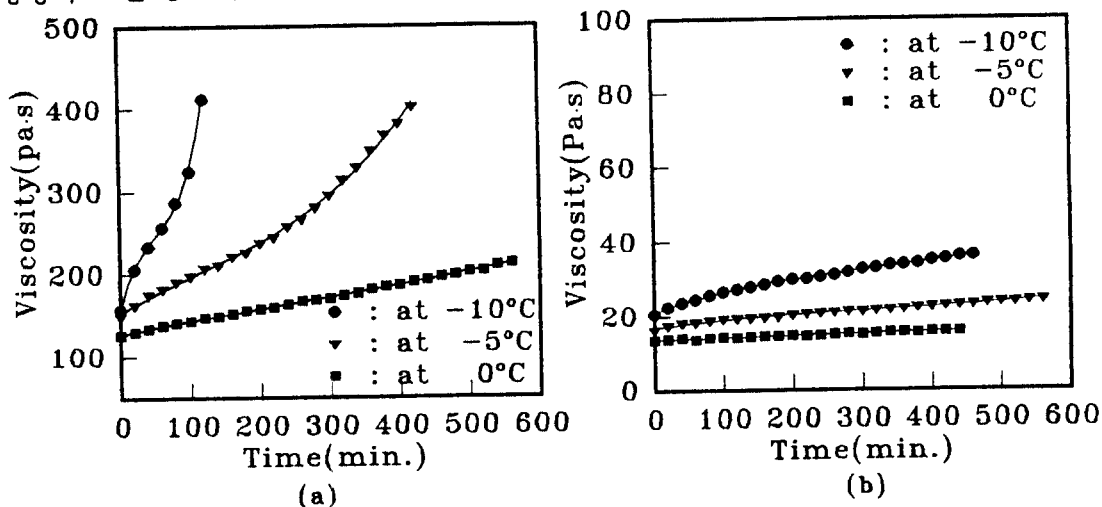


Fig.1 Time-dependant viscosity of PAN/DMF-solution.  
 (a:AN/MA=92/8, Mw=190,000, Conc=20wt%  
 b:AN/SAMPS=92/8, Mw=140,000, Conc=20wt%)

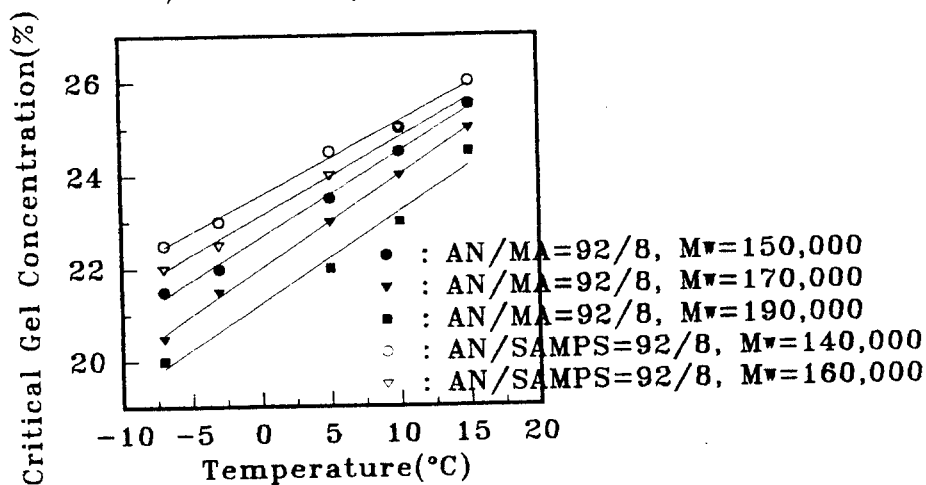


Fig.2 Plot of critical gel concentration( $C^*$ ) against temperature for PAN/DMF-solution.

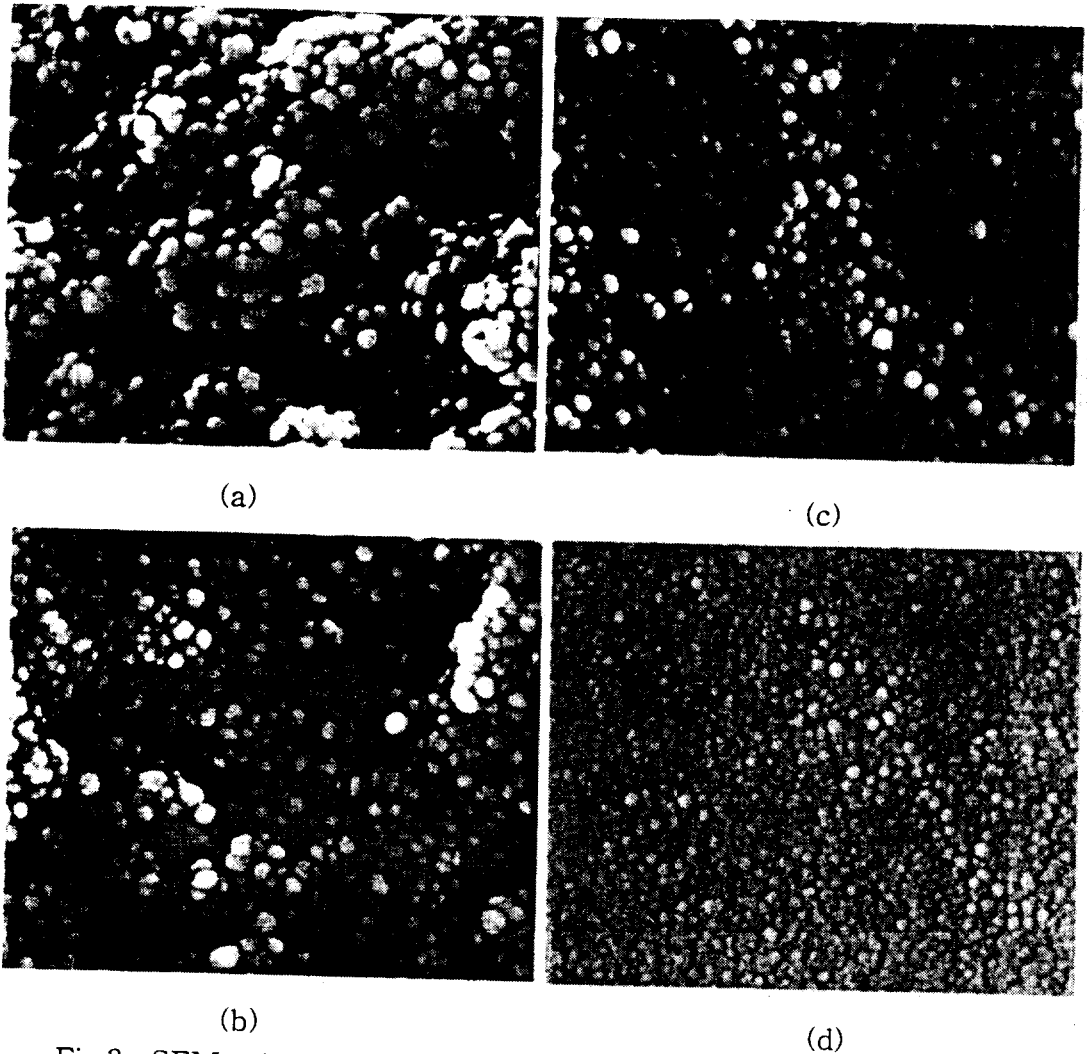


Fig.3 SEM microscopes of modified PAN films.(a:AN/MA=92/8  
 b:AN/MA=92/8, gelation-film c:AN/SAMPS=92/8  
 d:AN/SAMPS=92/8, gelation-film)

#### 참 고 문 헌

1. J. Beckman and D. Zenke, *Colloid Polymer Sci.*, 271, 436(1993)
2. A. Labudzinska and A. Ziabicki, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 243, 21(1971)
3. J. Bisschops, *J. Polym. Sci.*, 17, 89(1955)
4. J. Bisschops, *J. Polym. Sci.*, 12, 583(1954)
5. F. Tanaka, A. Matsuyama, *Physical review letters*, 62, 23, 2759(1989)
6. R. C. Domszy, H. Alamo, *Macromolecules*, 19, 310(1986)
7. A. Coniglio, H. Eugene Stanley, *Physical review letters*, 42, 8, 518(1979)