

<研究論文(學術)>

아크릴 중합체 및 아크릴-이타코닉산 공중합체/ 디메틸술폭시드 용액의 유변학적 특성의 시간의존성

이남순

동양공업전문대학 응용화학과
(2001년 10월 9일 접수)

Time Dependence of the Rheological Properties of the Solutions of Polyacrylonitrile and Acrylonitrile-Itaconic Acid Copolymer in Dimethyl sulfoxide

Nam Soon Lee

Department of Applied Chemistry Dongyang Technical College

(Received October 9, 2001)

Abstract—This study investigates the rheological properties of in-situ polymerized solutions of polyacrylonitrile(PAN) and acrylonitrile(AN)-itaconic acid(IA) in dimethyl sulfoxide(DMSO) in terms of temperature, concentration, and time. The complex viscosity and storage modulus of the solutions were generally increased with elapsing time, which is ascribable to the three-dimensional pseudostructures formed by strong inter- or intra-molecular attractions through polar -CN and -COOH groups. The three-dimensional pseudonetworks would lead to gelation of the acrylic solutions in long term. This was more noticeable at higher temperature within the temperature range examined. In the case of 20% solutions one can not observe lower Newtonian flow region in the viscosity curve. Disappearance of lower Newtonian flow region is indicative of heterogeneity of the solution system. Casson plot of the viscosity data revealed that 20% solutions of PAN and AN-IA copolymer in DMSO clearly demonstrated positive yield stress, ascertaining formation of pseudostructures in the solution systems.

1. 서 론

최근 범용고분자로부터의 고성능섬유 제조가 관심을 끌면서 합성고분자의 겔화(gelation)에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 고분자를 겔화시켜 기격방사(air-gap spinning)방법으로 섬유를 제조하면 섬유내의 배향은 최대가 되고 구조적 결

함은 감소하여 우수한 성능의 섬유가 얻어진다. 이와 같은 이유로 근래에 많은 연구가들에 의해 겔화기구 규명에 대한 연구가 이루어지고 있고, 이 현상을 고강도섬유 제조 외에도 의료 대체품이나 화학기계적 actuator 등에 응용하기 위한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 주된 연구대상 고분자로는 polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, polyethylene, polyacrylonitrile(PAN) 등과 같은 범용 유연쇄 고분자들이다. 이들 중 고농도 아크릴 중합체의 겔화에 관한 연구는 실용적 중요성에

¹Corresponding author. Tel.: +82-02-575-0049; Fax.: +82-02-2610-1858, E-mail: dream72@nownuri.net

비하여 연구가 미진하게 이루어지고 있다^{1~4)}.

일반적으로 PAN은 dimethyl formamide(DMF), dimethyl acetamide, λ -butyrolacton 등의 용매에서 열가역적인 겔(thermoreversible gel)을 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 PAN에 대한 빈용매인 PAN/maleic anhydride 용액계에서는 미세기공을 갖는 겔(microporous gel)을 형성하는 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 겔의 형성 model은 고분자쇄 사이의 수소결합, 고분자 결정형성 및 액체-액체 상분리에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 고분자 겔구조는 용매의 종류, 시간, 온도 및 첨가제에 따라 달라지는 것으로 알려져 있어 겔 형성기구, 겔 구조와 특성 그리고 열이력과 구조 및 특성사이의 상관관계를 밝히기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다^{1~4)}.

특히 고농도의 고분자 용액계에서는 분자간 고분자-고분자 연결점이 생성될 확률이 매우 높다. 특히 수소결합이나 강한 반데르발스력(van der Waals interaction)이 있는 경우는 이러한 연결점이 안정화되어 물리적인 가교구조(physical cross-link)를 형성하여 최초의 용액이 탄성적인 겔(elastic gel)로 변하는 경우가 많다. 순수한 겔화는 homogeneous network을 형성하고, 급랭효과와 상분리를 동반하면 heterogeneous network을 형성할 수 있다. Ziabicki에 의하면 5%의 PAN/DMF 용액계를 -78°C로 급랭시킨 후 상온에서 isothermal ageing한 경우 겔을 형성하지만 광산란법과 X-선 분석에서는 ageing 효과가 뚜렷하게 관찰되지 않는 것으로 보고되었다.

겔방사를 위하여 고농도 PAN용액을 이용할 때 시간의 경과와 온도의 영향에 의해 점도가 변하고 겔화가 되는데 이 때의 유변학적 특성을 예측하지 못하면 방사시에 많은 문제점이 나타날 수 있다. 특히, 용액 방사에 있어서는 방사용액의 농도 및 온도 그리고 전단속도에 따른 유변학적 거동이 방사성에 직접적으로 영향을 미치므로 이와 같은 요소들을 신중히 고려하여야 한다. 본 논문에서는 용액중합법에 의해 얻어진 방사용액을 곧바로 방사 dope로 사용하는 on-line dry-jet wet spinning 공정의 기초적인 자료를 제공하기 위하여 여러 온도에서 PAN 및 acrylonitrile(AN)-itaconic acid (IA)공중합체 현장중합(in-situ polymerization) 방사용액의 유변학적 특성의 시간 의존성에 미치는 효과를 조사하였다.

2. 실험

2.1 원 료

본 실험에서 단량체로 사용한 AN은 일본 약리화학(주)의 1급 시약으로서 50% NaHSO₃ 수용액에 1:1 비율로 희석, 혼합하여 separating funnel에 24시간 방치, 분별하는 순서에 의해 세척한 후 CaCl₂를 사용하여 수분을 제거하였다. 이것을 다시 단량체 정제 column을 사용하여 2회 증류 정제하였고, 공단량체(comonomer)로 사용된 IA는 40°C에서 무수 에탄올에 포화상태로 용해시킨 후 재결정시켰으며, 개시제로서 사용한 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile)(ADMVN)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 또한 중합용매인 DMSO는 CaCl₂에 의하여 수분을 제거한 후 감압 증류하여 사용하였다.

2.2 고분자의 중합

PAN의 중합은 용액중합을 이용하였다. 250 mL의 4구 플라스크에 AN/DMSO(70/30 by wt.), ADMVN(AN에 대해 0.2 mol%)을 넣고 260rpm의 속도로 교반하고 동시에 질소를 2시간 가입시켜 반응기내의 산소를 완전히 제거한 다음 30°C까지 중합 bath의 온도를 상승시킨 후 중합하여 PAN 중합용액을 얻었다. PAN-IA 공중합체 용액은 공단량체로서 IA를 AN에 대해 2 mol% 넣은 다음 PAN의 중합과 동일한 방법으로 제조하였다.

얻어진 중합용액은 진공 감압법에 의해 잔류 단량체 및 불순물을 제거하였다. 중합 후 얻어진 생성물의 일부를 채취하여 50~60°C에서 진공 건조하여 수율을 계산하고, 일부를 메탄올에 석출시켜 고유점도를 측정하였다.

2.3 고분자용액의 ageing

PAN중합체와 PAN-IA공중합체 용액의 시간과 온도에 따른 유변학적 특성과 공단량체 및 중합금지제의 영향을 살펴보기 위하여 중합하여 얻어진 용액들을 질소 purging과 함께 완벽히 밀봉한 후 25, 40 및 55°C로 온도가 조절된 항온조에서 ageing을 행한 후 각각의 온도에서 유변학적 특성의 변화를 추적하였다.

본 실험에서 사용된 고분자 용액의 특성들은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of polymer solutions used in isothermal ageing

Sample No.	MW($\times 10^3$)	Conc. of PAN(wt%)	Extent of IA (mol%)	Hydroquinone (ml)
HomoPAN	34	13	-	-
CoPAN	32	13	2	-
HomoPAN	34	13	-	10
CoPAN	32	13	2	10

2.4 고분자의 물성 측정

2.4.1 고유점도 및 수평균분자량 측정

고분자를 DMF에 0.3g/dL의 농도로 녹여 시료를 준비하여 25±0.02°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 비점도(specific viscosity)를 측정하고 Onyon[5] 식(1)로부터 고유점도(inherent viscosity, η_{inh})를 구한 다음 식(2)에 의해 수평균 분자량을 구하였다.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{(1 + 1.327 \eta_{sp})} - 1}{0.198} \quad (1)$$

$$[\eta]_{DMF}^{25^\circ C} = 3.35 \times 10^{-4} M_n^{0.75} \quad (2)$$

2.4.2 유변학적 특성의 측정

25, 40 및 55°C에서 ageing한 고분자 용액의 온도, 시간, 및 공단량체의 영향에 따른 유변학적 거동을 조사하기 위하여 Rheometrics사의 ARES를 사용하여 유변학적 특성을 측정하였다. 이때 사용된 rheometer geometry로는 직경 25mm의 circular parallel plate였고 측정조건은 plate의 간격이 1.2 mm였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PAN/DMSO 현장중합(in-situ polymerization) 용액계의 25, 40 및 55°C에서의 시간에 따른 유변학적 특성의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 시간의 경과와 더불어 복합점도(η^* , complex viscosity)와 저장탄성률(G' , storage modulus)이 모두 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 극성 용매내에서 PAN은 주쇄중의 아크릴기의 강한 쌍극자에 의한 극성 때문에 강한 수소결합을 형성한다. 이러한 분자내 또는 분자간의 물리적 결합은 외부의 자극에 의해 변화가 생겨 이들의

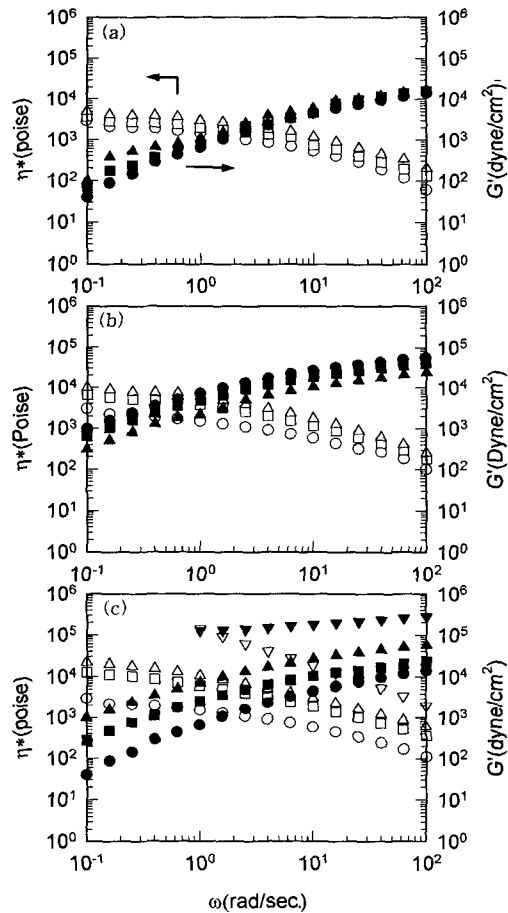


Fig. 1. Plot of complex viscosity(η^*) and storage modulus(G') vs. frequency(ω) for 15 wt% solution of PAN in DMSO: (a) 25, (b) 40, and (c) 55°C. Ageing time: 1 hr.(○), 10 hrs.(□), 20 hrs.(△), and 30 hrs.(▽).

용액의 유변학적 및 기타 물리적 특성은 시간, 온도, 전단이력 등과 같은 외부적인 요인에 의해 영

향을 받는다. 이러한 변화는 수소결합의 빈도가 큰 고농도의 고분자 용액계에서 더 뚜렷하게 나타난다. 일반적으로 시간의 경과와 함께 점도와 저장탄성률이 증가하였는데 이것은 상기한 물리적 결합이 시간에 따라 증가함에 의한 겔화 때문으로 생각될 수 있다⁶⁾.

Fig. 2에 복합점도의 시간의존성이 요약되어 있다.

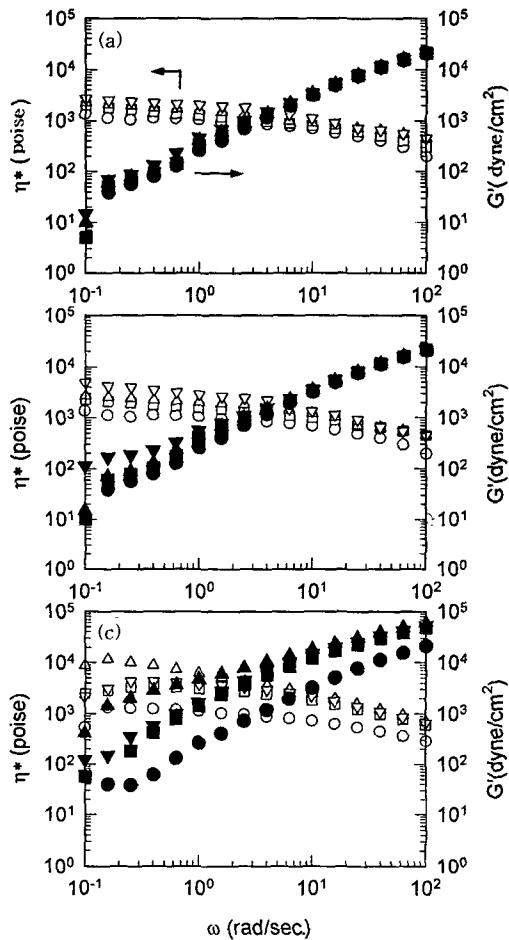


Fig. 2. Plot of complex viscosity (η^*) and storage modulus (G') vs. frequency (ω) for 15 wt% solution of AN-IA copolymer in DMSO: (a) 25, (b) 40, and (c) 55°C. Ageing time: 1 hr.(○), 10 hrs.(□), 20 hrs.(△), and 30 hrs.(▽).

Fig. 3은 AN-IA공중합체/DMSO 현장중합 용액계의 25, 40 및 55°C에서의 시간에 따른 유변학적 특성의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 시

간의 경과와 더불어 복합점도와 저장탄성률이 모두 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 극성 용매내에서 AN-IA공중합체는 주쇄중의 아크릴기의 강한 쌍극자 뿐만 아니라 carboxylic acid에 의한 강한 극성 때문에 수소결합을 형성한다. 따라서 시간의 경과에 따른 점도와 저장탄성률의 증가가 뚜렷하게 나타난다⁷⁾.

Fig. 4에 AN-IA공중합체/DMSO 현장중합 용액계의 25, 40 및 55°C에서의 시간에 따른 복합점도의 증가를 나타내었다.

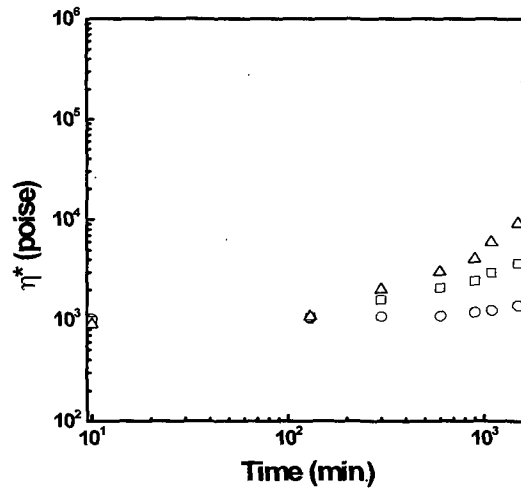


Fig. 3. Variation of complex viscosity (η^*) with time for 15 wt% solution of PAN in DMSO at 25(○), 40(□), and 55°C(△).

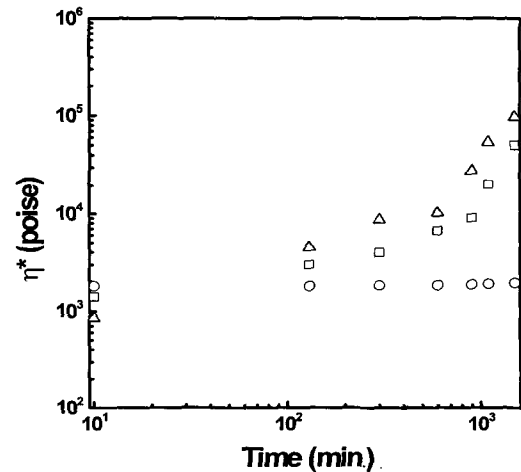


Fig. 4. Variation of complex viscosity (η^*) with time for 15 wt% solution of AN-IA copolymer in DMSO at 25(○), 40(□), and 55°C(△).

상기한 결과에 나타난 것과 같이 현장중합에 의해 얻어진 고농도 PAN용액의 점도와 저장탄성률의 시간에 따른 증가 원인으로는 물리적인 결합의 증가 외에도 시간에 따른 현장 중합계의 후중합의 영향도 클 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 5에서 보면 PAN 및 AN-IA공중합체의 고유점도와 고체함량이 대체로 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 ageing 시간에 따른 후중합의 영향은 별로 없다는 것을 알 수 있다.

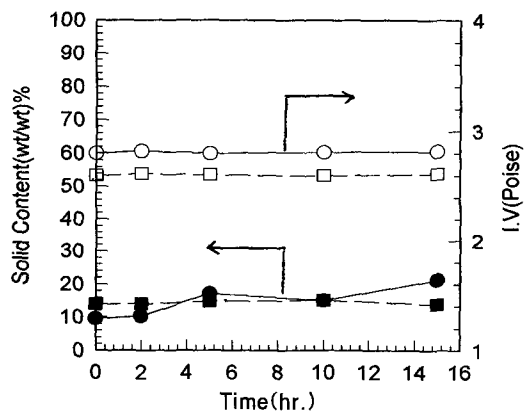


Fig. 5. Variation of solid content and inherent viscosity of the 15 wt% solutions of PAN (circular symbols) and AN-IA copolymer (rectangular symbols) in DMSO when aged at 40°C.

유연쇄 고분자들의 network형성에 관한 탄성이론(elasticity theory)에 따르면 만약 고분자 물질이 가교에 의해 연결된 유연쇄로 구성되어 있다면, 저장탄성률은 network의 단위 부피당 유효 체인의 수(effective chain number)에 직접적으로 비례한다. 이것은 Russo⁸⁾에 의하여 fishnet gel로 정의되어졌다. 반면에 이것이 Russo에 의하여 정의된 lattice gel이라면, 전단탄성률(shear modulus)은 겔화 속도(gelation rate)를 정의하는데 쓰일 수 없다⁷⁾. 또한 유효 chain의 수는 crosslink의 수에 비례한다⁸⁾. 그러므로 dG'/dt 는 겔화 속도의 척도로 쓰일 수 있다. 각 온도의 특정시간에서 이들의 점도와 저장탄성률을 보면 PAN의 경우 40와 55°C에서 시간이 지남에 따라 저장탄성률이 급격히 증가하고 있다. AN-IA공중합체의 경우는 25와 40°C에서는 큰 변화가 없으나, 55°C에서는 G' 의 곡선의 형태가 25와 40°C 곡선의 변곡이 없어지면서 많이 증가하고 있다. 이것으로 보아 AN-IA공중합체의 경우는 55°C에서 저장탄성률이 크게 증가함

을 알 수 있다.

낮은 전단범위에서의 점도 변화는 복합점도를 주파수 대신 손실탄성률(loss modulus, G'')에 대해 도시하면 더 잘 알 수 있다. 이 결과를 Fig. 6에 나타냈는데 고분자 농도 20%에서는 lower Newtonian flow region이 나타나지 않음을 알 수 있다. 유변학적 원리에서 보면 낮은 전단속도에서 lower Newtonian flow region의 부재는 이 용액계가 불균일하다는 것을 의미한다. 다시 말하면 이것은 고분자 용액내에 어떤 구조가 존재함을 나타낸다. 즉 20% PAN/DMSO 및 PAN-IA/DMSO 용액계의 경우 아크릴 극성기의 존재비율이 높아져 극성기간의 강한 물리적 결합으로 약한

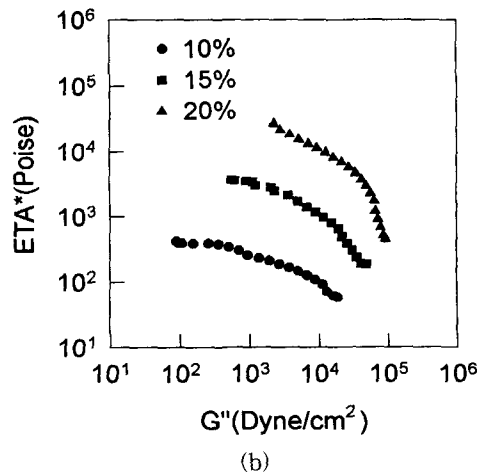
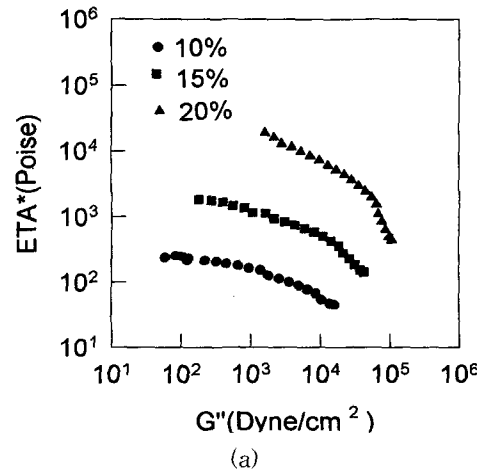
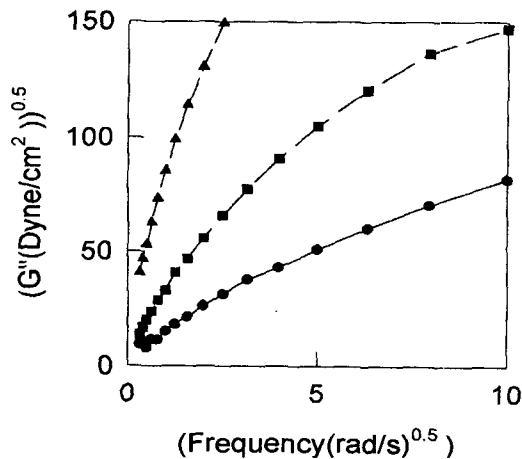


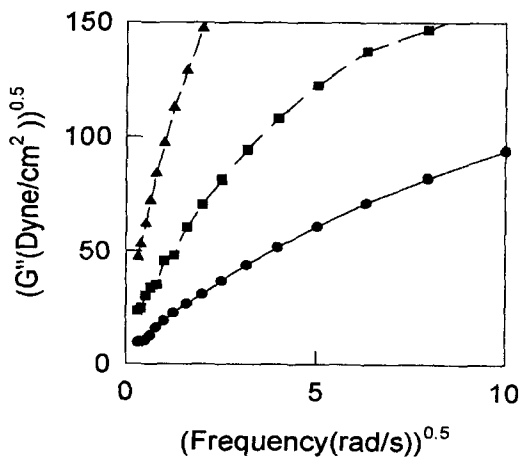
Fig. 6. Plot of complex viscosity(η^*) vs. loss modulus(G'') for the solutions of PAN(a) and AN-IA copolymer(b) in DMSO.

3차원적 가구조를 이루었음을 의미한다.

이렇게 형성된 가구조의 물리적 강도는 Casson plot에 의해 얻어질 수 있다. Fig. 7에 두 고분자 용액계의 3가지 농도에서의 Casson plot ($\sqrt{G' - \sqrt{\omega}}$ plot)을 나타내었다. 이때 손실탄성률 측의 절편이 이 가구조를 파괴하는 데 필요한 최소한의 문턱 energy, 즉, 항복응력(yield stress)인데 농도가 20% 인 경우 항복응력이 양의 값을 가짐을 알 수 있다. 이것은 20%의 고농도에서 극성기인 아크릴기간의 강한 인력으로 인해 3차원의 가구조가 형성되어 용액이 불균일 해졌다는 것을 반증한다⁹⁻¹¹⁾.



(a)



(b)

Fig. 7. Casson-type plot of the solutions of PAN(a) and AN-IA copolymer(b) in DMSO.

4. 결 론

아크릴을 on-line dry-jet wet spinning에 의해 고성능 섬유를 제조하기 위해서는 현장중합 아크릴용액을 그대로 사용하는 것이 유리한데 이때 방사액의 유변학적 특성의 규명은 방사조건의 최적화를 위해 매우 중요하다. 특히 극성고분자인 아크릴의 경우 dope solution의 시간에 따른 점탄성의 변화 추적은 무엇보다 중요하다. 특히, 고농도의 고분자용액을 이용하는 용액 방사법은 고분자의 용액특성 즉, 농도 및 점도 그리고 전단속도에 따른 유변학적 거동이 방사성에 직접적으로 영향을 미치므로 이와 같은 요소들을 신중히 고려하여야 한다. 시간의 경과와 더불어 점도가 변하고 겔화가 발생할 수 있는데 이러한 현상을 예측하지 못한다면 방사시에 많은 문제점이 발생할 수 있다. 이 연구에서 규명된 PAN/DMSO 및 AN-IA 공중합체/DMSO계의 유변학적 특성이 시간의존성은 아크릴계 고분자의 on-line dry-jet wet spinning에 의해 고성능 섬유를 제조하는데 기본 자료로 활용될 수 있다.

참고문헌

1. D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 439 (1976).
2. R. B. Beevers, *Polymer*, **10**, 791(1969).
3. J. Bisschops, *J. Polym. Sci.*, **17**, 89(1955).
4. E. Prokopova, P. Stren., and O. Quadrat., *Colloid & Polym. Sci.*, **263**, 899(1985).
5. P. F. Onyon, *J. Polym. Sci.*, **22**, 13(1956).
6. P. S. Russo, in "Reversible Polymeric Gels and Related Systems", American Chemical Society, Washington DC, 1987, Chap. 1.
7. M. B. Ko, I. H. Kwon, W. H. Jo, and T. W. Son, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **32**, 945(1991).
8. P. J. Flory, *Chem. Revs.*, **35**, 51(1944).
9. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. J.*, **30**, 424(1998).
10. W. S. Lyoo, J. H. Kim, J. H. Choi, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34**, 3982(2001).
11. S. J. Oh and B. C. Kim, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1027(2001).