

PAN의 용융방사를 위한 용융물 특성 연구

허 정 도 · 윤 한 식*

포항공과대학 화학공학과 · *한국과학기술원 섬유고분자연구실
(1988년 3월 17일 접수)

Melt Characteristics for the Melt Spinning of PAN

Jung Do Huh and Han Shik Yoon

*Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology,
P.O. Box 125, Pohang 790-600, Korea*

**Fiber Science Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 131-650, Korea*

(Received March 17, 1988)

요 약 : 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile: PAN)의 용융방사를 위한 용융물 특성에 대하여 고찰하였다. 문제점으로 제시된 PAN의 조기 열분해 현상은 그 분자구조상의 특성에 기인한 것이며, 이 사실과 함께 의류용 섬유로의 부적합성까지를 보완하기 위해 물과 폴리에틸렌글리콜[poly(ethylene glycol): PEG]을 첨가한 PAN 용융물로 실험한 결과, 물이 PAN에 대한 가소제 역할을 하여 용융점을 저하시킴을 알 수 있었다. 또한 고분자 용융측정기 및 capillary rheometer로 용융 · 압출실험을 하여, PAN(74wt %)-PEG(7wt %)-물(19wt %)의 혼합물에 대한 최적용융방사조건이 165-170°C, 6.4-6.8 atm으로 설정될 수 있음을 밝혔다.

Abstract : The melt characteristics for the melt spinning of PAN were studied. It could be shown that the thermal degradation of the PAN melt before the melting point was due to the inherent property in its molecular structure. For the preparation of polymer melt samples capable to recover the defects of spinned fibers of the PAN, the addition of water as well as PEG into the PAN was carried out and resulted that the water played the role of a plasticizer for the PAN and lowered the melting point down. By the melting and extrusion tests using the polymer melt measuring device and the capillary rheometer, It was also proved that the optimal melt spinning conditions for the mixture of PAN (74wt %)-PEG(7wt %)-water(19wt %) were 165-170°C and 6.4-6.8 atm.

서 론

일반적으로 아크릴 섬유는 5~10 wt%의 comonomer를 포함하는 acrylonitrile(AN)의 공중합체로 제조되는데 이때의 comonomer는 보통 methyl ac-

rylate, methyl methacrylate (MMA), vinyl acetate 등과 같은 단량체가 많이 사용된다. 이와같은 공중합체의 섬유 가공 방법은 크게 나누어, nozzle에서 사출되는 고분자 용액 중의 용매 제거 방식에 따라 습식방사법과 건식방사법이 있다. 그러나 이

런 방법들은 용매의 제거 및 회수·재생에 수반되는 장치와 제반 조작을 필요로 하기 때문에 복잡한 공정, 공해유발, 고비용 등의 문제점을 안고 있다. 이런 난점들을 극복하면서 효율적 공정을 기대할 수 있는 방사법 중의 하나가 바로 용융방사법이다.

용융방사법은 용매가 포함된 고분자 용액의 방사와는 달리 중합체를 용융된 상태로 직접 방사시키는 방법으로, 이미 나일론 및 폴리에스테르 섬유 등의 제조에 이용되고 있다. 그러나 아크릴 섬유의 용융방사에 있어서는 몇가지 어려운 점을 극복하여야 한다. 즉 아크릴 섬유의 원료인 polyacrylonitrile (PAN)은 용융점에 이르기 전에 250°C 부근에서 열분해되는 성질을 가지고 있는 점과, 반일 Cope의 연구결과대로 PAN과 물의 혼합물을 수증기 가압하에서 가열시켜 열분해 이전에 용융이 가능하게 하여도 그때의 고압과 고점성도에 의한 방사상의 어려움과 방사되어진 섬유에 미세 공이 많이 분포되는 등의 결점²이 남게 된다.

따라서 이런 문제점들을 해결하기 위한 연구가 계속 진행되어, PAN에 물 이외의 적당한 용매를 함께 섞어서 용융시키면 방사되어지는 섬유의 인장강도가 증대되며, 또한 poly(vinyl acetate)를 소량 첨가하면 용융물의 점성도가 낮아져서 가공이 용이해진다는 결과가 발표된 바 있다.^{3,4} 본 연구에서는 이러한 연구결과를 기초로 하여 아크릴 섬유의 용융방사를 위한 PAN의 열적 성질을 알아보는 동시에 PAN과 혼합되는 조성물과 그 구성비를 결정하여 용융온도 측정실험을 하였다. 이러한 실험에는 PAN 공중합체에 소량의 첨가제(PEG)를 넣은 다음 물의 함량변화에 따른 용융온도를 측정하게 되는데, 본 연구에서는 첨가제로서 MPEG를 처음으로 사용하였다. 또한 capillary rheometer를 이용하여 용융·압출 실험을 한 후 용융방사법으로의 가능성을 검토하였고, 물의 함량과 온도조건이 용융물의 압출시 점성도 특성에 미치는 영향을 알아보고자 capillary rheometer를 이용하여 겔보기전단속도에 따른 용융물의 겔보기점성도 측정도 처음으로 시도하였는데, 이 실험

에서는 capillary rheometer의 압출구 부분의 수정을 필요로 하였다.

실 험

시료 준비

본 연구에 사용된 PAN은 AN(90~93wt%)와 MMA(7~10wt%)의 공중합체로 현일합성사의 제품이었으며, 첨가제로 이용한 poly(ethylene glycol)(PEG)은 Union Carbide Co.의 PEG3350(중량평균분자량 $\bar{M}_w=3350$)과 일본 약리화학의 PEG6000($\bar{M}_w=6000$)을 이용하였다. 각 원료는 혼합기로 사용된 ball-mill에서 배합시켜 Type I(PAN 100wt%), Type II(PAN 90.9wt%와 PEG3350 9.1wt%의 혼합물) 및 Type III(PAN 90.9wt%와 PEG6000 9.1wt%의 혼합물)의 세가지 시료를 준비하였다. 그리고 다른 첨가물로 methoxy poly(ethylene glycol)(MPEG)도 준비하였는데, $\bar{M}_w=2250$ 정도의 Carbo Wax Co. 제품을 사용하여 PAN(90.9wt%)과 MPEG(9.1wt%)를 혼합한 Type IV 시료도 준비하였다.

용융특성 실험

PAN 공중합체의 열적 성질을 알아보기 위하여 TG-DTA(Rigaku-8150)를 사용하여 Type I 시료 6.61mg을 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.⁵ 또한 PAN 공중합체 조성물의 최적 용융방사 조건을 설정하기 위해 Fig 1과 같이 설계·제작된 용융측정기를 사용하여 실험하였다. 우선 가열장치가 부착된 용융측정기를 온도조절기에 연결시키고, 일정량의 Type I, II, III 시료 각 100wt%에 물 25wt%를 각기 균일하게 섞은 혼합물을 cylinder 내에 넣은 다음, stop valve를 잠그고 piston을 밀어 용융측정기 내부에 일정한 압력이 걸리도록 하였다. 다음으로 온도조절기의 전원을 넣고 원하는 온도까지 시료를 용융시키고, 일정 온도에 이르면 PAN 공중합체와 물의 혼합물이 충분히 용융될 수 있도록 기다렸다가 압력을 기록하고 상온으로 냉각시켰다. 온도가 상온이 되면 압력을

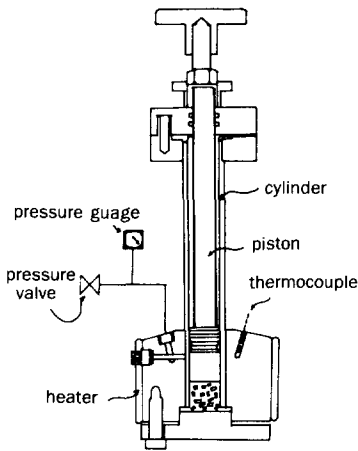


Fig. 1. Schematic representation of polymer melt measurement.

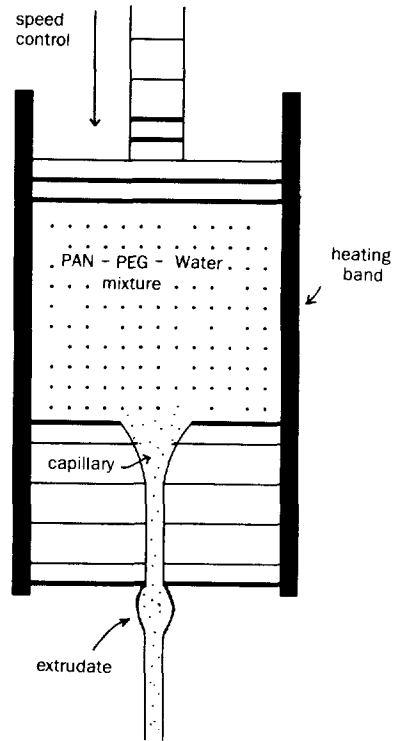
제거하고 성형된 고체시료를 꺼내어 용융상태를 조사하였다. 성형된 시료가 용융되지 않았을 경우에는 온도를 변화시켜가며 위와 같은 조작을 반복하였다.

실험한 결과 성형되어 나온 고체시료 중 용융된 것과 용융되지 않은 것의 표면구조를 비교·관찰하기 위해 그 파쇄단면을 gold cell에 coating하여 주사전자현미경(Hitachi SEM S-510)으로 촬영하였다.⁵

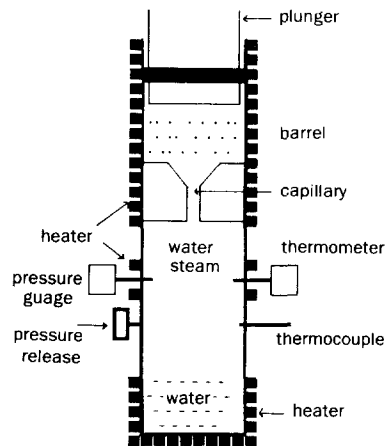
그리고 물의 함량 변화에 따르는 PAN의 공중합체 조성물의 용융온도 변화를 알아보기 위하여 Type IV 시료에 대하여 용융온도를 측정하였다. Type I 시료에 대한 결과는 Ref.6의 Fig.2에 나타나 있고, Type II, III, IV 시료는 Type I 시료에 첨가제 (PEG 또는 MPEG)를 소량 섞은 경우인데, 이러한 첨가제에 대한 용융온도 변화를 알아보기 위해 Type IV 시료를 채택하였다.

용융물의 압출과 점도 실험

용융특성 실험결과를 토대로 PAN 공중합체의 용융방사에 대한 가능성을 확인하기 위하여 capillary rheometer (Instron 3211)를 사용하여 실험하였다. (Fig.2(a) 참조). 시료는 Type III 100wt. 조성비에 물을 20~40wt. 조성비로 섞은 혼합물을 사용하였는데, 150~170℃, 수증기 가압하의



(a)



(b)

Fig. 2. Schematics of (a) melting and extrusion using capillary rheometer and (b) capillary viscometer attached with pressure chamber for the maintenance of constant pressure.

단일공 capillary (직경 : 0.05 inch)를 통해 용융 · 압출시켰다. Capillary를 통해 나온 압출물의 표면구조를 관찰하기 위해 그 파쇄단면을 주사전자현미경(Hitachi SEM S-510)으로 촬영하였다.

한편 시료를 용융시켜 압출할 때, capillary 세공을 통해 시료에 포함되어 있던 물이 증발되면 시료 자체의 용융을 위해 소요되는 수분이 모자라게 되고 이런 시료의 용융 · 압출은 지극히 힘들게 된다. 이런 단점의 보완을 위해 본 연구에서 처음으로 steam pressure chamber [Fig.2(b)]를 고안하여 일정한 수증기압을 capillary의 출구 부분에 적용시켜 수분의 증발을 방지하였으며, 이 pressure chamber의 도움으로 전단속도에 대한 용융물의 점성도 측정실험까지 행할 수 있었다.

결과 및 고찰

PAN 공중합체의 열적 성질

PAN 분자사슬은 다소 불규칙적인 나선형 구조를 이루고 있는데, 그 이유는 약 $3\text{\AA}$ 의 간격을 두고 3.9 Debye 정도의 dipole moment를 갖는 극성 니트릴기가 분자내 또는 분자간의 dipole-dipole 상호작용을 일으키기 때문이다.⁷ 이로 인해 분자사슬이 매우 경직되며 용융되기 전에 열분해가 먼저 일어나는 것으로 알려져 있다.⁸ 아래의 열분석 결과로도 이러한 초기 열분해 현상을 알 수 있었다.

Fig. 3에 나타난 PAN 공중합체의 TG-DTA thermogram 에서 보는 바와 같이, 302.8°C 에서 약 2%의 중량감소를 보이기 시작하여 596°C 부근에 이르러 약 48%의 중량감소가 나타나며, DTA thermogram을 통해서도 301.9°C 에서 발열반응 쪽으로 열분해 peak가 나타남을 볼 수 있다.

따라서 실제로 PAN homopolymer나 섬유용 PAN copolymer는, 높은 온도로 가열시킬 경우 용융점에 도달하기 전에 열분해가 일어나는 고유점 고분자에 속하므로 PAN의 용융방사에는 어려운 점이 많다고 할 수 있다. 그러나 실제로 거의

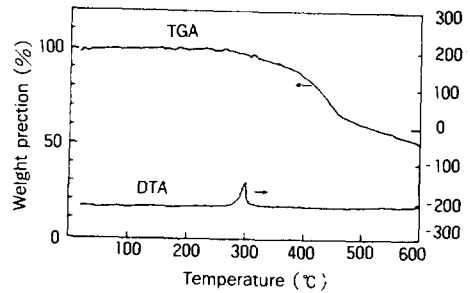


Fig. 3. TG-DTA thermograms of PAN copolymer.

모든 아크릴섬유는 5~10wt%의 comonomer를 함유하는 PAN 공중합체로 방사되며, PAN homopolymer의 분자구조상 특성 때문에 염색성이 나쁜 단점을 comonomer가 개입됨으로써 PAN 자체의 결합구조를 교란시킬 수 있게 보완해 주는 특성도 얻을 수 있다. 또한 comonomer의 도입으로 그 도입량에 비례하여 용융점과 결정화도(crystallinity)의 감소와 같은 효과도 얻을 수 있다.

PAN 공중합체의 조성물-물 혼합물의 용융조건

실험초기에 준비한 네가지 시료 (Type I, II, III, IV)를 고분자 용융측정기에서 용융실험을 한 결과, 시료의 종류와는 관계없이 거의 같은 양상을 보였다. 즉 네가지 시료 모두 저온($140\sim 150^{\circ}\text{C}$)에서는 실험 전의 백색 분말 형태를 그대로 유지한 채 단지 온도와 압력의 영향으로 단단히 뭉쳐진 고체로 형성되어 나왔으며, 160°C 이상이 되면서 용융되기 시작하여 $165\sim 170^{\circ}\text{C}$ 정도에서는 거의 용융되었다. 이때 성형되어 나온 시료를 육안으로 관찰해 보았는데, 저온에서 성형된 시료와는 달리 표면이 매끈하고 윤기있는 상태였으며 조직이 매우 치밀하고 균일하여 실험 전의 분말 형태는 거의 찾아볼 수 없었다.

성형되어 나온 시료의 파쇄단면에 대한 SEM 사진을 Fig.4에 나타내었다. 사진을 통해 비교해보면 온도차이에 따른 두 종류의 고체시료가 완전히 다른 상태임을 알 수 있다. 140°C 의 시료가 PAN 공중합체의 둥근 미세분말 입자를 그대로 나타내는 반면에 [Fig.4(a) 참조], 170°C 의 시료는 미세분말 입자들이 용융되어 전체적으로 균일

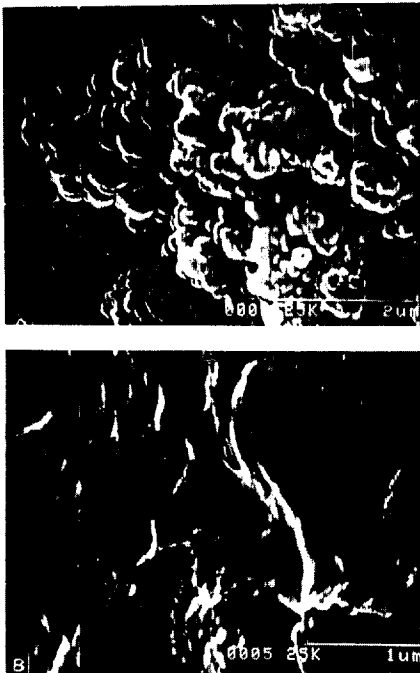


Fig. 4. SEM photographs of melt sample (Type II) after the polymer melt measurement of the temperatures of (a) 140 and (b) 170 °C.

한 상태를 나타내고 있다([Fig.4(b) 참조]. 온도를 170°C 이상으로 올리면 시료의 색깔은 실험전의 백색에서 점차 황색, 갈색 등으로 변하며, 온도증가에 따라 기포의 크기와 수가 증가하므로 표면구조는 거칠어지고 부피도 늘어난다. 온도가 증가할수록 시료의 색이 변하는 것은 PAN 공중합체가 열분해되는 때문이며, 이러한 시료는 방사를 하여도 물성이 나쁘므로 섬유로서의 효용가치가 없게 된다.

결과적으로 PAN 공중합체 및 그 조성물을 용융방사하기에 가장 적합한 온도조건은 165~170°C로 설정할 수 있으며, 이때의 압력은 6.4~6.8 atm 정도이었다.

이상의 SEM 사진 관찰결과로부터 알 수 있는 중요한 사실 중의 하나는, 가소제효과를 나타내는 물의 함량이 PAN의 용융방사에 큰 영향을 미친다는 것으로, 이것은 물과 PAN의 질소원자 사이

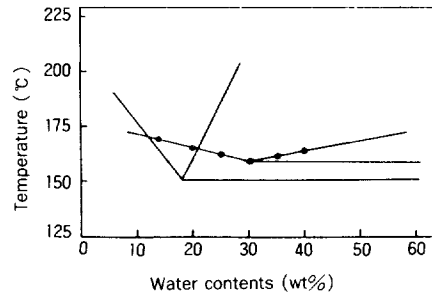
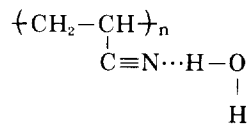


Fig. 5. Melting temperature versus water content for the sample of Type IV. The line without circles is referred from the Fig.2(b) in Ref. 6 to imply the same trend of the mixture of 89.3wt % AN and 10.7wt % MMA.

에 수소결합이 이루어지는 때문으로 생각할 수 있다. 즉 적정온도와 압력 조건이 비교적 높게 설정된 이유는 아래 그림과 같이 물이 PAN 중의 니트릴기와 수소결합을 이루기 위해서이며, 또한 수소결합을 이루고 있는 물이 수증기로 증발되는 것을 억제하여 PAN의 용융을 도와주는데 있다고 생각된다.



그런데 PAN의 분자당 포함되어 있는 질소원자의 수는 제한되어 있으므로 수소결합을 이룰 수 있는 물의 양은 한정된다.⁶ MPEG에 대한 실험결과인 Fig.5에서 보면, 물의 함량이 매우 적거나 많은 경우에 높은 용융온도가 나타남을 알 수 있다. 즉 물의 함량이 증가할수록 중합체의 용융점이 강해지는 경향을 보이다가 순수한 물의 상이 형성되는 임계함량에 도달할 때 최대의 용융점 강화가 일어난다. 이 임계함량 이상의 경우에는 PAN 용융물과 순수한 물의 두 상이 공존한다. PAN 용융물만의 단일상으로 조성하기 위해서는 여분의 물을 수증기로 증발시켜야 하는데, 이때는 밀폐된 용융측정기 내부의 압력에 상응하는 높은

온도가 필요하게 된다. 따라서 임계함량 이상에서는 다시 높은 온도가 요구된다. Fig.5에서 보면 PAN과 MPEG의 혼합물의 경우 AN과 MMA의 혼합물보다 용융물이 차지하는 영역(Fig.5의 cup 내부 영역)이 넓게 나타나는데, 이것은 일정한 온도 이상에서는 AN과 MMA의 혼합물보다 Type IV 같은 PAN 공중합체 조성물의 용융상태가 훨씬 지배적이어서 그만큼 용융방사에서의 가능성이 높다는 사실을 예시하는 것이다. 그리고 두 혼합물 모두 전체적으로는 유사한 양상을 보이고 있으며, 다만 조성의 차이로 인하여 용융온도가 약간씩 다르고 혼합물의 각 성분이 가지고 있는 분자구조적 특성때문에 용융물이 조성되는 온도 및 물의 함량이 다르게 나타나는 것이다. 그리고 수증기 가압하에서 용융이 일어나는 것으로 보아 물이 PAN과 수소결합을 이루기 위해서는 적절한 압력조건까지 만족되어야 함을 알 수 있다.

용융물의 압출 및 점성도 특성

Capillary rheometer를 사용하여 미리 준비된 네가지 시료를 용융·압출시켜본 결과 Type III 시료가 강도와 가공성면에서 섬유로서의 가능성이 가장 우수하였다. 이러한 이유로 용융물의 압출 및 점성도 측정에 Type III 시료를 사용하였다. Type III 시료를 온도 150~170℃, 수증기 가압하에서 용융·압출실험을 한 결과, 압출물의 표면에 거시적 기공과 미세적 기공이 공존하는 형태의 불완전한 섬유를 얻었다. 이것은 그 열적 특성때문에 용융방사가 어렵다고 판단되었던 PAN에 물

을 가소제로 첨가하고 적당한 압력조건을 맞추어 주면 용융방사가 가능하다는 사실을 입증해 주는 것이며, 다만 물의 함량에 따르는 변화를 관찰하여 효용성 있는 섬유를 얻는 과정을 필요로 하게 된다. 이를 위하여 SEM으로 물 함량 변화에 따르는 압출물의 표면구조를 관찰하였다(Fig.6 참조).

압출물의 점성도 측정에 있어서 capillary rheometer 자체만에 의한 실험으로는 균일한 압출물에 대한 점성도 측정이 용이하지 않으므로 장치의 개조가 불가피하다. 따라서 일정한 증기압의 유지를 위해 capillary의 출구 부분에 pressure chamber를 부착하였고, rheometer의 온도조절 범위도 PAN 공중합체 조성물의 용융점을 대략 160~165℃로 예상하여 이 정도로 설정하였다. 또한 pressure chamber 내의 수증기 온도가 중합체의 용융온도보다 낮게 120~140℃ 정도로 유지시켰으며, 이때의 수증기 압력은 2~3atm으로 조정하였다. 이러한 부가장치를 채용한 결과 균일한 압출물을 얻을 수 있었고 점성도측정도 원활하게 수행할 수 있었다.

Fig.7에 물의 함량과 온도를 매개변수로 하는 점성도 측정결과를 전단속도에 대하여 나타내었다. 먼저 물의 함량을 일정하게 두고 온도변화에 대한 영향을 보면 [Fig.7(a)], 온도증가에 따라 점성도가 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 이렇게 낮은 점성도하에서는 가공성이 우수하다는 장점이 있으나 온도가 크게 상승되는 경우에는 고분자 자체가 열에 의해 분해되어 황색으로 변색되므로 바람직한 가공성을 기대할 수가 없게 된다. 다음



Fig. 6. SEM photographs of extrudates for Type III sample when (a) 40wt % water, (b) 30wt % water, and (c) 20wt % water is mixed.

결론

PAN 공중합체 조성물을 용융방사하기 위해 PAN의 용융물 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. PAN 공중합체 90.9wt%와 친수성 중합체 PEG 9.1wt%가 혼합된 PAN 공중합체 100wt. 조성비에 25wt. 조성비의 물을 섞은 경우, 용융측정기로 실험한 결과 이 혼합물의 용융방사를 위한 최적 용융방사 조건은 165~170°C, 6.4~6.8 atm 정도이었다.

2. Capillary rheometer를 이용하여 PAN 공중합체에 여러 비율로 물을 섞은 혼합물을 온도 160~165°C, 부하 1000kg 범위에서 용융·압출시켜본 결과, PAN공중합체 조성비 100wt.에 대해 물의 혼합비율이 20~25wt. 조성비일때 가장 균질한 압출물을 얻을 수 있었다.

3. 겔보기점성도와 겔보기전단속도의 측정결과, 온도가 높을수록 그리고 물의 함량이 많을수록 점성도가 상대적으로 낮아짐이 확인되었다.

참고문헌

1. U. S. Patent, 2585444 (1952).
2. U. S. Patent, 3388202 (1968).
3. U. S. Patent, 3896204 (1975).
4. Jpn. Patent, JP59-163413 (1984).
5. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley and Sons, N.Y. (1980).
6. U. S. Patent, 4163770 (1979).
7. G. Hinrici-Olive and S. Olive, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 128 (1979).
8. Hinrici-Olive and S. Olive, *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 1 (1983).

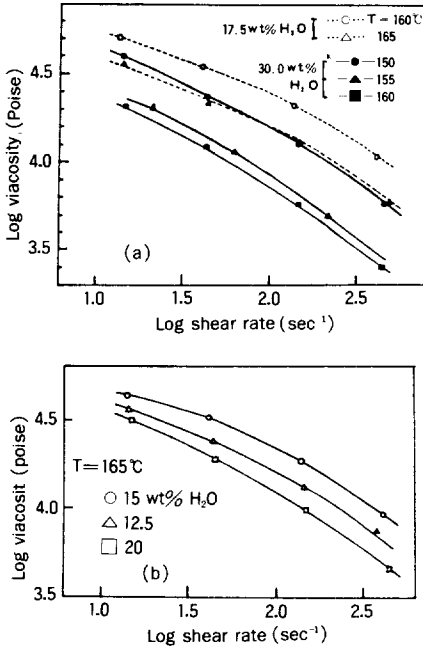


Fig. 7. Viscosity curves of the melt of PAN copolymer-water mixtures (a) at constant water contents of 17.5 and 30.0wt% and (b) at constant temperature of 165°C.

으로 일정한 온도에서 물의 함량을 변화시켜보면 [Fig.7(b)], 물의 함량을 증가시키면 Fig.5에서 볼 수 있듯이 수소결합을 하지 못하는 잉여물이 생기므로 물성이 나빠지며 용융점 또한 증가하게 될 것이다. 따라서 위에 언급하였던 바와 같이 용융방사를 통해 균일한 PAN 공중합체 섬유를 얻고자 하는 목적상, 이러한 물 함량과 온도영향을 고려하여 그 적정조건을 설정하면 PAN 공중합체 조성물의 고 점성도 특징에 의한 가공성의 난점은 용이하게 극복될 수 있다.