

# Polyacrylonitrile과 Polyurethane Ionomer 및 Nonionomer Blend

오 영 세\* · 이 영 민 · 김 병 규  
부산대학교 고분자공학과 · \*한일합섬(주) 기술연구소  
(1992년 8월 25일 접수)

## Polyacrylonitrile Blends with Polyurethane Ionomers and Nonionomers

Young Se Oh\*, Young Min Lee, and Byung Kyu Kim

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Technical Research & Development Center, Hanil Synthetic Fiber Co., Ltd. Masan 630-791, Korea

(Received August 25, 1992)

**요 약 :** 폴리아크릴로니트릴(PAN)과 폴리우레탄(PU) ionomer 및 nonionomer와의 용액(DMF) blend를 제조하였다. PU anionomer(PUAn) 및 PU nonionomer(PUNo) blend에서는 입자분산형의 심한 상분리를 보인 반면, PU cationomer(PUCa) blend는 균일한 morphology를 보였다. PUCa blend에서 PU 및 PAN의 tan  $\delta$  peak는 각각 저온 및 고온 쪽으로 이동하였으며, 인장강도는 additivity rule에 대하여 상당한 positive deviation을 보였으며, 특히 70/30(PAN/PUCa by wt)에서 PAN의 강도 보다 약 2.5배 증가하였다. 이러한 상승효과는 PUCa의 양이온과 PAN의 음이온에 의한 이온쌍 상호작용에 의한 것으로 판단하였다.

**Abstract :** Blends of polyacrylonitrile(PAN) with different types of ionic and nonionic polyurethane (PU) were prepared in N, N'-dimethylformamide. Blends of PU anionomer and nonionomer showed large phase separation with spherical domains. On the contrary, PU cationomer blends showed a homogeneous morphology. In PU cationomer blends, the tan  $\delta$  peak, examined by a rheovibron, of PU and PAN moved toward lower and higher temperatures respectively. In addition, the tensile strength of PU cationomer blend increased by about 2.5 times at 70/30(PAN/PUCa by wt), which was thought to be due to the ion pair interactions between PU cations and PAN anions.

### 서 론

PAN은 구조적으로 동일분자의 nitrile기들 간의 반발력과 분자간 dipole-dipole interaction으로 인하여 분자쇄가 불규칙 나선형 구조를 가지게 되므로

강직하고 배향성이 뛰어나 공업적으로 널리 이용되고 있다. 그러나 순수 PAN으로 제조된 아크릴 섬유는 segment의 유동성이 부족하여 염색성과 유연성이 나쁘므로 의류로서의 물성은 기대하기 어렵다.

이런 문제점을 해결하기 위해 많은 연구가 이루어

져 왔다. 대표적인 예로서는 comonomer를 사용한 공중합체 합성에 의한 방법<sup>1~4</sup>과, 상이한 고분자를 blending<sup>5~6</sup>하여 side-by-side, sheath-core 및 matrix-fibril형의 morphology 창출에 의한 방법 등<sup>7~10</sup>이 있으며, polyurea를 blending하여 PAN의 hot-wet 탄성율을 향상시킨 예<sup>11</sup>도 있다. 그러나 ionomer형 고분자를 이용하여 PAN 개질을 시도한 연구는 거의 없는 실정이다.

Segmented PU는 polyol soft segment와 diisocyanate 및 쇠연장제로 구성되는 hard segment의 2상 구조를 갖는 것이 보통이며, soft-hard segment의 상분리정도에 따라 특유의 물성을 나타내고 있다. 이러한 상분리 거동은 soft segment의 함량과 종류에 따라 민감하게 변한다.<sup>12~13</sup>

본 실험은 아크릴섬유에 기계적성질 및 염착성의 저하없이 탄성을 부여하고, 복합섬유 제조에 있어서 필수적 요건인 수축율을 개선하기 위해 PU ionomer를 PAN과 blending하였으며, 섬유로서의 가능성을 검토하기 위해 morphology, 점탄성적성질 및 기계물성을 측정하였다.

## 실 험

### 재료 및 Sample 제조

본 실험에 사용한 PAN은 한일합섬(주) 제품으로서 8~10wt%의 methyl acrylate와 미량의 sodium methallyl sulfonate가 포함된 terpolymer이며, 중량 평균분자량( $M_w$ )은 148,000이었다.

Polyurethane(PU) ionomer는 2단계 반응으로 다음과 같이 제조하였다.<sup>15,16</sup> 먼저 Isophoron diisocyanate(IPDI)와 용매(DMF), 그리고 수분을 제거한 polytetramethylene adipate glycol(PTAd, 분자량 2000)을 500 ml 반응용 flask에 넣고 80°C에서 4시간 반응시켜 NCO말단 prepolymer를 합성하였다. 다음, 쇠연장제를 소정량 첨가, 동일 온도에서 10시간 쇠연장반응을 행한 후 온수에 침전시켜 PU를 회수하였다.

쇠연장제는 두가지로서 anionomer 및 nonionomer

합성에는 dimethylol propionic acid(DMPA)를 사용하였고 cationomer 합성에는 N-methyldiethanol amine(MDEA)을 사용하였다.

위에서 합성한 PU를 각각 triethyl amine과 benzyl chloride를 사용, 50°C, DMF 속에서 1시간 동안 중화시켜 이온화하였다.

### Blending 및 Test

일정량의 PAN을 먼저 DMF에 녹인 후 PU 용액을 첨가하여 4시간 동안 교반, mixing하여 다양한 조성의 blend 용액을 제조하였다. 다음, 이 용액을 유리판 위에 casting하여 70°C에서 4시간 동안 건조시키고, 다시 60°C 진공건조기에서 48시간 건조시켜 시편을 만들었다.

Blend 용액의 점도는 Brookfield 점도계를 이용, 25°C에서 측정하였고, Morphology는 시편을 액체질소 속에서 과단시켜 주사현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

동적점탄성은 Rheovibron(Toyo Baldwin DDV-II)를 사용하여 11Hz, -100°C~180°C 범위에서 측정하였다.

기계물성은 ASTM D 412 type C 시편을 제조, Tensilon을 사용하여 실온에서 측정하였으며, crosshead speed는 50 mm/min로 하였다.

## 결과 및 고찰

### Morphology

PU가 연속상을 이루는 각 blend 파단면의 SEM 사진을 Fig. 1, PAN이 연속상인 경우를 Fig. 2에 각각 나타내었다. 그림에서 PU anionomer 및 nonionomer blend에서는 분산상이 직경 수  $\mu\text{m}$ 의 구형입자로 존재하는데 비해서, PU cationomer blend에서는 거의 균일한 morphology를 나타내고 있다. PU가 분산(Fig. 2)인 경우에는 파단시 PU 입자가 변형을 일으킨 흔적을 볼 수 있으며, 이는 PU가 PAN에 비해서 훨씬 soft하여 파단시 어느 정도의 전단변형을 일으킴을 보여주고 있다.

용액 blend에서 domain 크기는 용매의 종류 및

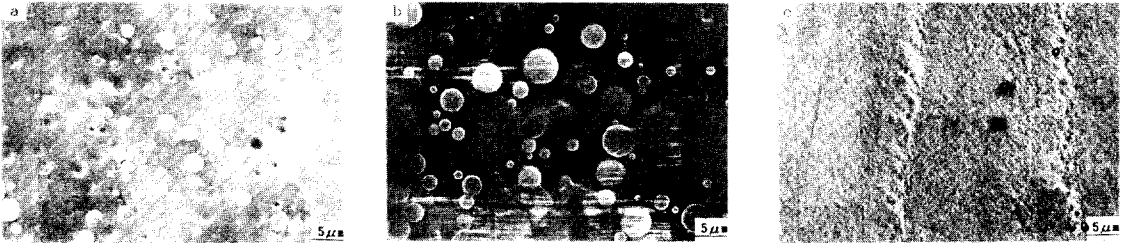


Fig. 1. SEM photographs for PAN blends with PU ionomer and nonionomer at 30/70 (by wt) : a) PAN/PUAn, b) PAN/PUNo, c) PAN/PUCa.



Fig. 2. SEM photographs for PAN blends with PU ionomer and nonionomer at 70/30 (by wt) : a) PAN/PUAn, b) PAN/PUNo, c) PAN/PUCa.

증발속도, 고분자-용매간 상호작용 등에 의존하나 무엇보다도 고분자간의 상용성에 크게 의존한다. PAN과 PU ionomer blend의 상용성은 PAN의 nitrile기와의 PU의 urethane기간의 수소결합으로 설명될 수 있으나, 이 경우 각 ionomer에 따른 morphology 차이를 해석할 수는 없으며, 이들 blend에서 지배적인 상호작용은 상이한 주쇄 이온과 PAN 이온간의 Coulombic force라 믿어진다.

즉, PAN에 포함되어 있는 sulfonic 이온과 PUAn 내의 carboxylic 이온과는 음이온 간의 반발력이 기대되며, PUCa의 quaternary ammonium 이온과 PAN의 sulfonic 이온과는 강한 인력작용이 기대된다.

### 점도

Fig. 3은 각 blend 용액의 점도를 조성의 함수로 나타낸 것이다. PU ionomer 함량이 증가할 수록 점도는 단조 감소하며, additivity rule(점선)에 대하여 3종의 blend 모두 negative deviation을 보이며, 그 정도는 cationomer blend에서 가장 작음을 볼 수 있

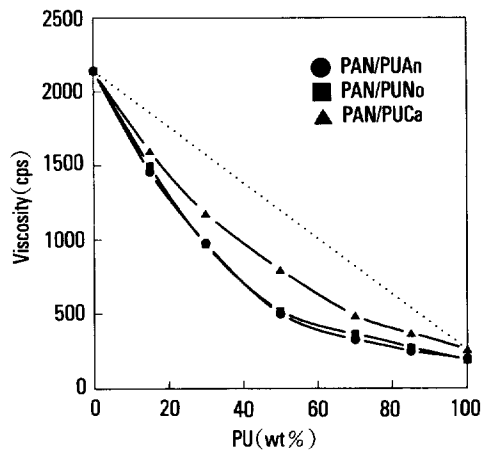


Fig. 3. Viscosity of PAN solution blends with PU ionomer and nonionomer in DMF (15 wt%) at 25°C.

다. 전체적으로 negative deviation을 보이는 것은 이들 blend가 본질적으로 비상용계임에 기인한 것으로 보이며, cationomer blend는 PU와 PAN간의 Coulombic force에 의한 electroviscous 효과가 작용한 것으로 보인다.

**동적점탄성**

각 blend의 동적점탄성을 blend 조성에 따라 측정하였으며 PUA<sub>n</sub> 및 PUNo blend의 중간조성에서는 film 형성시 심한 상분리로 인하여 시편을 얻지 못하였다.

일반적으로 PAN의 glass 전이는 80°C~100°C에서 나타나며, 연신 및 열처리공정을 거친 fiber는 약 110°C에서 나타난다. PU는 soft 및 hard segment에 해당하는 두 유리전이가 관찰되는데, hard segment 함량이 40wt% 이하에서는 hard segment의 유리전이는 관측되지 않는 것이 일반적이다. 본 실험에서 제조한 PU는 hard segment가 약 15wt%로서 hard segment의 유리전이에 해당하는 tan δ peak는 관찰되지 않았다.

Soft segment의 T<sub>g</sub>는 polyol의 분자량, type 및 soft-hard phase mixing 정도 등에 따라 변한다. Fig. 4 및 5는 PUA<sub>n</sub> 및 PUNo blend의 손실 tangent를 온도의 함수로 나타낸 것인데, blend 조성에 관계없이 PAN의 T<sub>g</sub>는 80°C 부근, PU의 soft segment T<sub>g</sub>는 -30°C 부근으로 일정한 반면에, PUCa blend에서의 PAN 및 soft segment T<sub>g</sub>는 각각 높은 온도와 낮은 온도쪽으로 이동하였다. (Fig. 6)

PUA<sub>n</sub> blend에서는 PU 음이온 중심과 PAN의 sulfonic 이온간의 반발력이 작용하고, PUNo blend에

서는 PUA<sub>n</sub>과 PAN간의 반발력은 없지만 용해도 parameter 측면에서 완전히 비상용계이다. 따라서 PAN 및 soft segment T<sub>g</sub>의 변화가 없는 것으로 판단된다. PUCa blend에서는 PUCa의 양이온 중심과 PAN의 sulfonic기 간의 강한 이온력(Coulombic force)이 존재하며, PUCa의 양이온 중심은 hard segment 상 내에 있기 때문에 PUCa 자체의 soft-hard간 상분리가 일어나 soft segment의 T<sub>g</sub>는 저온쪽으로 이동하며, T<sub>g</sub>가 증가되었다고 판단된다. 이와 비슷한 결과가 Minami와 Saito의 연구<sup>14)</sup>에서도 보고된 바 있다.

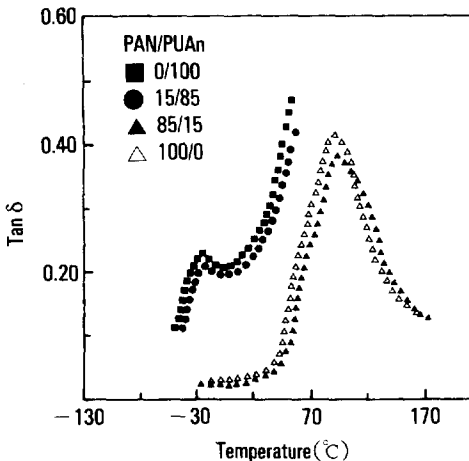


Fig. 4. Loss tangents of PAN/PUA<sub>n</sub> blends.

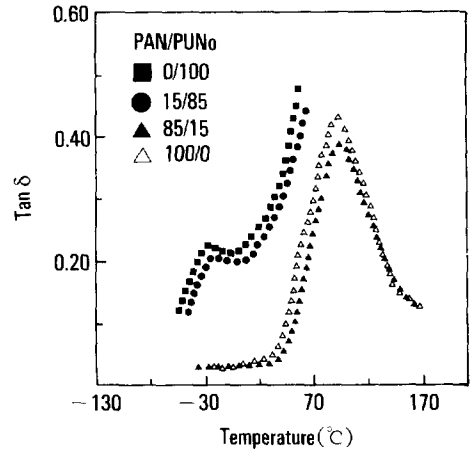


Fig. 5. Loss tangents of PAN/PUNo blends.

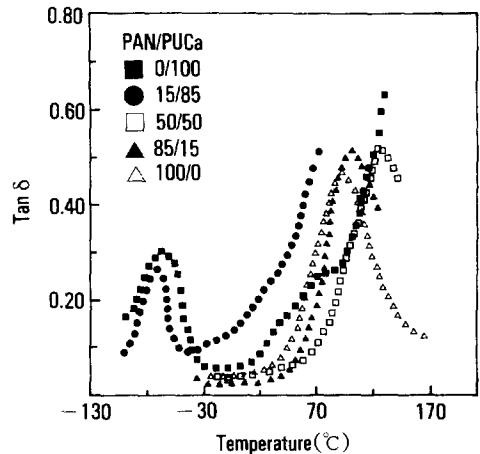


Fig. 6. Loss tangents of PAN/PUCa blends.

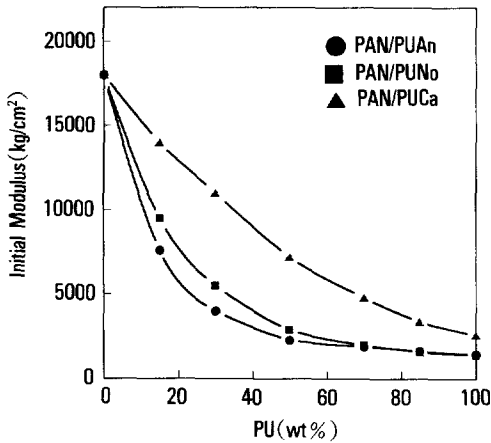


Fig. 7. Initial modulus of PAN blends with PU ionomer and nonionomer as a function of weight percent of PU.

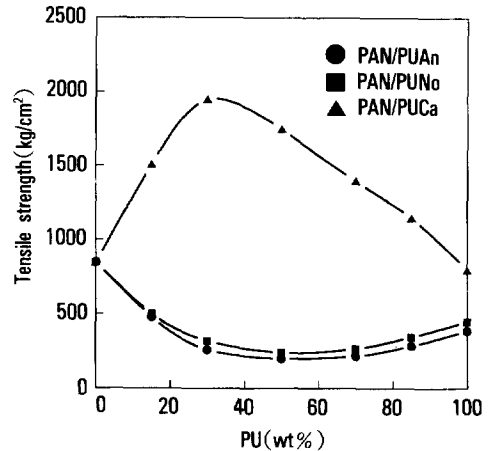


Fig. 8. Tensile strength of PAN blends with PU ionomer and nonionomer as a function of weight percent of PU.

기계적성질

고분자 blend의 탄성율(Fig. 7)은 흔히 식(1)로 표현된다.<sup>17, 18)</sup>

$$E = W_1E_1 + W_2E_2 + \beta_{12}W_1W_2 \quad (1)$$

식에서 interaction parameter( $\beta_{12}$ )는 식(2)와 같이 정의된다.

$$\beta_{12} = 4E_{12} - 2(E_1 + E_2) \quad (2)$$

여기서 E는 blend 탄성율,  $E_1$ 과  $E_2$ 는 순수성분 1, 2의 탄성율이다.  $W_1$ 과  $W_2$ 는 각 성분 1, 2의 중량% 이고,  $E_{12}$ 는 50/50 blend의 탄성율이다.  $\beta_{12}$ 는 additive line에서 이탈정도를 나타내는 상호작용 parameter이며, 상용성의 상대적 측정치로 사용된다.

식(2)를 이용하여 각 blend의  $\beta_{12}$ 를 구한 결과 PUCa blend는  $-24,800(\text{kg}/\text{cm}^2)$ , PUNo blend는  $-24,400(\text{kg}/\text{cm}^2)$ , 그리고 PUCa blend는  $-6,400(\text{kg}/\text{cm}^2)$ 이었다. (-)값은 blend의 비상용성을 의미하며, PUCa 및 PUNo에 대한 큰 음의 값은 이들 blend의 상분리가 큰 것과 잘 일치하고 있다.

Fig. 8은 각 blend의 인장강도를 나타낸 것인데 PUCa 및 PUNo blend는 negative deviation을 보인 반면, PUCa blend는 강한 positive deviation을 보

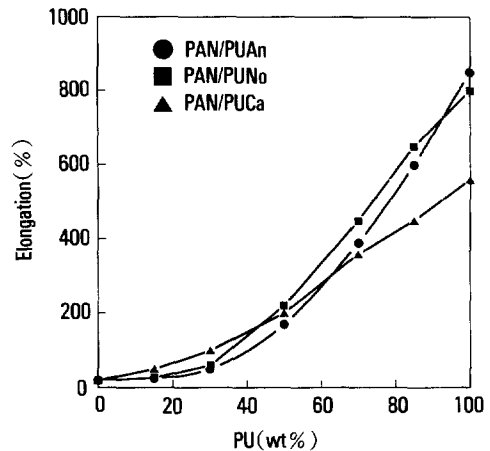


Fig. 9. Elongation at break of PAN blends with PU ionomer and nonionomer as a function of weight percent of PU.

임을 알 수 있다. 특히, PUCa blend에서 PAN의 함량이 70 wt%일 때 최대 인장강도를 나타내는데, 이는 이 조성에서 PAN의 음이온농도와 PUCa의 양이온농도가 비슷한데 기인한 것으로 보이며, 이에대한 구체적인 연구가 진행중에 있다.

Fig. 9는 파단신율을 나타낸 것인데 전체적으로 negative deviation을 보임을 알 수 있다. PUCa 및 PUNo blend인 경우, PU-rich blend에서는 additive

line에 준하나, PAN-rich blend에서는 PAN의 신율과 거의 유사하며, 이는 morphology 관찰에서 domain 크기가 큰 것과 유사한 것으로 생각된다. PUCa blend에서는 additive line에 약간 근접하며 PU-rich blend에서 보다 PAN-rich blend에서 더 심한 negative deviation을 보였다.

### 결 론

DMF를 용매로 폴리아크릴로니트릴(PAN)과 폴리우레탄(PU) ionomer와의 용액 blend를 제조, 이들의 morphology, 동적, 기계적 성질을 측정 한 결과 다음과 같이 결론을 얻었다.

PAN과 PU anionomer 및 nonionmer 블렌드는 직경이 수 micrometer 정도의 뚜렷한 입자분산형 상분리를 보였으며, blend 점도와 인장탄성을 및 인장강도가 혼합법칙으로 부터 심한 negative deviation을 보였다.

이에 비하여 PAN과 PU cationomer와의 blend는 상당히 균일한 morphology를 보였으며 점도 및 인장탄성은 약간의 negative deviation을 보였으나 인장강도는 PAN에 비해 최고 2.5배 정도로 증가하였다.

아울러 PU anionomer 및 nonionomer와의 blend에서 PU 및 PAN의  $\tan \delta$  peak는 일정한 데 비하여 PU cationomer blend에서는 각각 저온 및 고온쪽으로 이동하였으며 이를 PU 및 PAN의 이온간 상호작용력에 기인한 것으로 판단하였다.

### 참 고 문 헌

1. P. I. Dalven, A. T. Laccetti, L. T. Hongins, and H.

P. Gregor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1113 (1985).  
 2. D. J. Polyton, *Text. Prog.*, **8**, 51 (1976).  
 3. Brit. Pat. 1,472,645 (1977).  
 4. A. K. Gupta and R. P. Songhal, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 2243 (1981).  
 5. D. P. Nedelcheva, T. A. Belousova, I. Y. Tsarevskaya, and P. V. Kozlov, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, **28**, 218 (1986).  
 6. P. Bajaj and M. S. Kumar, *Text. Res. J.*, **59**, 192 (1980).  
 7. Jpn. Pat. 56,053,208.  
 8. Jpn. Pat. 55,047,132.  
 9. Brit. Pat. 2,082,368A (1980).  
 10. U. S. Pat. 3,542,719 (1970).  
 11. E. L. Lawton, T. Murayama, V. F. Holland, and D. C. Felty, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 187 (1980).  
 12. V. W. Srichatrapimuk and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **1315**, 267 (1987).  
 13. A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, and W. J. Macknight, *Polymer*, **26**, 987 (1985).  
 14. S. H. Minami and K. Saito, *Kobunshi Kagaku*, **29**, 114 (1972).  
 15. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).  
 16. T. K. Kim and B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 889 (1991).  
 17. I. Mondragon and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 178 (1985).  
 18. Y. K. Lee, Y. T. Jeong, K. C. Kim, H. M. Jeong, and B. K. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 944 (1991).