

폴리아크릴로니트릴 습식 방사의 응고공정에 대한 모사연구

오세천 · 여영구

한양대학교 화학공학과

Simulation of the Coagulation Process of Poly(acrylonitrile) Wet-Spinning

Sea Cheon Oh and Yeong-Koo Yeo

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

Abstract

The coagulation process of PAN (poly(acrylonitrile)) wet-spinning was modeled and simulated based on the numerical analysis of the coagulation of a viscous polymer solution by diffusional interchange with a bath. Experiments were performed with gelled solutions of PAN in nitric acid to determine the diffusion rate of solvent and nonsolvent (water) during the coagulation. The experimental data were analyzed by using equations of diffusion coefficient which are the function of the solvent concentrations of the coagulation bath and the filament. The concentration profile of solvent in moving filament was predicted by solving the diffusion model equation numerically. A simplex method was used in the computation of the parameters of the diffusion equations to minimize the difference between the numerical results and experimental data.

서 론

습식 방사를 통한 섬유의 제조 공정은 합성 섬유의 제조 산업에 있어서 매우 중요한 역할을 차지하고 있다. 이 공정에서 점성을 띠고 있는 고분자 용액은 방사구(spinneret)를 통하여 응고 욕조(coagulation bath)를 지나게 되며 따라서 고분자 용액 내에 존재하는 용매가 응고 욕조로 확산되어 나오는 응고 과정을 거쳐 섬유를 형성하게

된다. 그러므로 습식 방사 공정에 있어서의 응고 욕조에서 일어나는 용매의 확산 과정은 섬유의 물성을 좌우할 수 있는 매우 중요한 제조 과정 중에 하나이며 이에대한 연구 또한 매우 활발히 진행되어 왔다[1-5].

최근 아크릴 섬유의 제조 산업 분야는 일반적인 아트릴 섬유의 퇴조로 인하여 대부분 산업용

특수 섬유 제조에 초점이 맞추어져 연구가 진행되고 있다. 그러나 아크릴 섬유를 이용한 특수 섬유의 개발은 방사성(spinnability)과 유변학적(rheological) 및 확산 현상과 같은 방사 공정의 문제점으로 인하여 많은 어려움을 갖고 있다. 과거 아크릴 섬유의 습식 방사시 확산 현상에 대한 연구는 모두 일정한 확산 계수(diffusion coefficient)를 사용하여 연구가 이뤄져 왔다. 따라서 새로운 방사 공정을 설계할 경우 각 응고 조건에 대한 고분자 용액에 대한 응고 과정의 실험을 수행하여 실험적으로 모든 설계 자료를 계산하여야 하는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 확산 계수를 응고 육조 및 고분자 용액 내의 용매의 농도에 대한 함수로 설정하여 범용적으로 응고 과정에 사용될 수 있는 확산 모델식을 개발하였다.

본 연구에서는 응고 과정시 일어나는 확산 현상에 대한 모델식을 개발하기 위하여 실제적으로 용매의 농도를 변화시키며 응고 육조 내에서의 고분자 용액 내의 용매 잔존량을 실험적으로 구하여 이를 각 가정한 확산 모델식의 모사 결과 비교함으로써 가장 유용한 확산 계수식을 구하였다. 그리고 응고 과정에 용매로 작용하는 물질은 일반적으로 아크릴 섬유의 제조시 가장 널리 사용되는 질산 용액을 사용하였으며 확산 모델식을 수치적으로 계산하기 위한 수치 방법(numerical method)으로는 MOL(method of line) 방법을 적용하였다[6]. 또한 확산 모델식의 수치 방법을 통하여 얻은 모사 결과와 실험적으로 얻은 결과의 비교로부터 확산 계수식의 각 상수값을 얻기 위하여 simplex 최적화 기법을 적용하였다[7].

이 론

방사 용액이 응고 육조내의 용매 및 비용매 혼합물과 접촉이 이뤄질 경우 두 상(phase)사이

확산 현상이 일어난다. 즉 응고 과정이 일어나는 동안 비용매 성분은 고분자 상으로 들어가며 용매 성분은 반대로 고분자 상으로부터 응고 육조로 확산이 일어난다. 그리고 충분한 시간이 지난 후 두 상사이에 있어서 더 이상의 확산 현상은 일어나지 않게 되며 따라서 평형에 도달하게 된다. 이러한 응고 육조내에서의 확산 속도는 실제 응용 분야 뿐만 아니라 응고 메카니즘을 평가하는데 있어서 가장 기본적으로 요구되는 내용이다.

무한 길이의 실린더(cylinder)형태에 있어서 확산은 radial방향으로 일어난다는 가정하에 다음과 같은 Fick의 법칙을 적용할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

물질전달 현상의 정확성을 위해서는 필라멘트(filament)와 응고 육조내 용매와의 접촉면에 대한 경계조건을 적용하여야 한다. 그러나 Poly(acrylonitrile)(PAN)-HNO₃계에 대한 물질전달 계수에 대한 정보는 거의 없으며 이러한 정보 부족상태에서의 부정확한 물질전달계수의 적용은 오히려 실험결과와 계산 결과에 있어서 큰 오차를 야기시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 $r=R$ 에서의 경계조건으로 무한 농도의 경계조건을 사용하였으며 식(1)의 수치 계산을 위하여 본 연구에 적용된 경계조건 및 초기 조건은 다음과 같다.

$$C = C_0 \quad \text{for } 0 \leq r \leq R \quad \text{at } t=0$$

$$C = C_\infty \quad \text{for } t \geq 0 \quad \text{at } r=R$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{for } t \geq 0 \quad \text{at } r=0 \quad (2)$$

필라멘트의 무차원 반경 ϕ 및 응고 육조의 길이 Z 를 이용하여 식(1)을 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{Q}{\pi\rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D}{\phi} \frac{\partial C}{\partial \phi} + D \left(1 + \frac{\partial D}{\partial C} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad (3)$$

여기서

$$Z = v_z t \quad (4)$$

$$\phi = r/R \quad (5)$$

$$Q = \pi R^2 v_z \rho \quad (6)$$

확산 계수의 농도에 대한 의존성은 농도에 대한 비선형 방정식으로 표현되며 따라서 본 연구에서는 3가지의 비선형 방정식을 각각 적용하였다. 먼저 식(7)과 같은 확산 계수식을 식(3)에 적용하면 다음과 같은 식(8)을 얻을 수 있다.

$$D = a \exp\left(b \frac{C}{C_\infty}\right) \quad (7)$$

$$\frac{Q}{\pi \rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D}{\phi} \frac{\partial C}{\partial \phi} + D \left(1 + \frac{b}{C_\infty}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad (8)$$

그러나 $r=0$ 의 경계 조건에서 $\partial C/\partial r=0$ 이므로 식(8)에서 $(D/\phi)(\partial C/\partial \phi)=(0/0)$ 된다. 따라서 $\phi=0$ 에서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 L'Hospital의 정리를 적용하면 식(8)을 식(9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{Q}{\pi \rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = 2 \left(D + D \frac{b}{C_\infty} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad \text{at } \phi=0 \quad (9)$$

또한 식(3)에 식(10)과 같은 확산 계수식을 적용하면 다음과 같은 식(11) 및 (12)를 얻을 수 있다.

$$D = \frac{a}{1 - b \frac{C}{C_\infty}} \quad (10)$$

$$\frac{Q}{\pi \rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D}{\phi} \frac{\partial C}{\partial \phi} + \left(D + \frac{a \frac{b}{C_\infty}}{\left(1 - b \frac{C}{C_\infty}\right)^2} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad \text{at } \phi \neq 0 \quad (11)$$

$$\frac{Q}{\pi \rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = 2 \left(D + \frac{a \frac{b}{C_\infty}}{\left(1 - b \frac{C}{C_\infty}\right)^2} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad \text{at } \phi=0 \quad (12)$$

마지막으로 식(3)에 식(13)과 같은 확산 계수식을 적용하면 다음과 같은 식(14) 및 (15)를 얻을 수 있다.

$$D = \frac{a}{\left(1 - b \frac{C}{C_\infty}\right)^2} \quad (13)$$

$$\frac{Q}{\pi \rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D}{\phi} \frac{\partial C}{\partial \phi} + \left(D + \frac{2a \frac{b}{C_\infty}}{\left(1 - b \frac{C}{C_\infty}\right)^3} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad \text{at } \phi \neq 0 \quad (14)$$

$$\frac{Q}{\pi \rho} \frac{\partial C}{\partial Z} = 2 \left(D + \frac{2a \frac{b}{C_\infty}}{\left(1 - b \frac{C}{C_\infty}\right)^3} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \quad \text{at } \phi=0 \quad (15)$$

식(10)과 (13)은 기-고 촉매계에 대하여 Langmuir 및 Volmer의 등온식을 이용한 확산 계수의 함수식과 유사하다[8]. 또한 본 연구에서는 수치 계산으로부터 얻은 필라멘트 반경에 따른 용매의 농도에 대하여 다음과 같은 식(16)을 이용하여 실험 결과와 비교하기 위한 필라멘트내의 평균 용매 농도를 계산하였다.

$$C_{avg} = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\int_{(i-1)/N}^{i/N} 2\pi r dr \times C_i^a \right]}{\int_0^1 2\pi r dr} \quad (16)$$

여기서

$$C_i^a = \frac{C_{i-1} + C_i}{2} \quad (17)$$

실 험

Fig. 1은 본 실험에 사용된 용공 공정의 실험 장치도를 보여주고 있다. 용고 육조내의 균일한 용매의 농도를 유지하기 위하여 펌프를 이용하여 용액을 순환 시켰으며 열전달 현상에 의한 영향을 제거하기 위하여 용고 육조의 온도는 -3°C 로 일정하게 유지시켰다. 또한 본 실험에서는 직경이 0.076 mm인 15개의 홀(hole)로 이뤄진 방사구를 이용하였으며 용고 육조내의 용매의 농도를 변화시키며 실험을 하였다. 용고 과정을 거친 필

라멘트내의 용매의 잔존량은 페놀프탈레인 (phenolphthalein)을 지시제로 사용한 NaOH 중화 적정법을 이용하여 측정하였다. 고분자 용액의 원료로는 (주)한일합섬에서 생산된 PAN을 이용하였으며 고분자 용액내의 용매의 농도는 57.7 wt% HNO₃로 하였다. Table 1에 본 연구에 적용된 실험조건을 나타내었다.

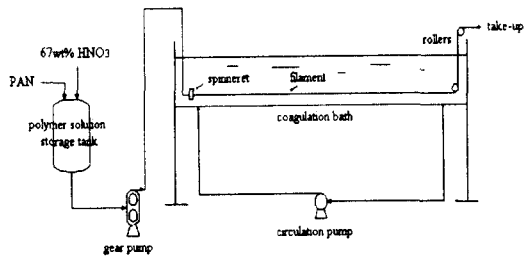


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system.

Table 1. Spinning conditions used in the experiments

coagulation bath temp (°C)	-3
coagulation bath concn (wt % HNO ₃)	20~43
dope flow rate over 15 holes (mL/min)	0.5~1.5
dope concn (wt % polymer)	13.8
takeup speed (m/min)	10~30
coagulation bath length (m)	2

결과 및 고찰

Table 1의 용고 공정의 조건을 이용한 실험 결과를 Table 2에 나타내었으며 이러한 실험 결과를 이용하여 수치 계산 및 최적화 방법으로부터 얻은 확산 계수식의 각 상수들의 결과값을 Table 3에 나타내었으며 최적화를 위한 상수 *a*와 *b*의 초기값으로는 5.0×10^6 과 1.0을 각각 적용하였다.

Table 2. Experimental results for the composition in

filaments on the spinning conditions

coagulation bath concn (wt % HNO ₃)	dope flow rate (mL/min)	bath length (cm)	composition of filament (wt %)		
			H ₂ O	HNO ₃	PAN
20.0	1.5	0	28.50	57.70	13.80
		10	60.78	19.51	19.71
		25	63.74	17.35	18.91
		50	64.31	16.65	19.04
		100	64.40	16.52	19.08
		200	64.69	16.21	19.10
35.5	1.0	0	28.50	57.70	13.80
		10	45.45	35.35	19.20
		25	49.33	32.18	18.49
		50	51.40	30.12	18.48
		100	52.13	29.66	18.21
		200	52.75	29.05	18.20
43.0	0.5	0	28.50	57.70	13.80
		10	39.50	42.16	18.34
		25	43.06	37.58	19.36
		50	45.19	35.78	19.03
		100	45.73	35.35	18.92
		200	46.19	34.91	18.90

Table 3. Parameters of Eqs 7, 10 and 13 obtained by a simplex method

eq	<i>a</i>	<i>b</i>
7	1.4399×10^{-6}	0.2278
10	0.9167×10^{-6}	0.2449
13	1.2639×10^{-6}	0.1139

Table 1의 각 실험 조건에 대하여 용고 육조내 용매의 농도변화에 따른 실험 결과와 모사 결과를 Fig. 2, 3 및 4에 비교하여 나타내었으며 이때 모사에 있어서는 Table 3에 나타난 각 상수의 결과값을 이용하였다. 그림으로부터 Langmuir 등온식과 유사한 식(10)을 이용한 모사 결과가 실험 결과와 가장 잘 일치함을 알 수 있었다.

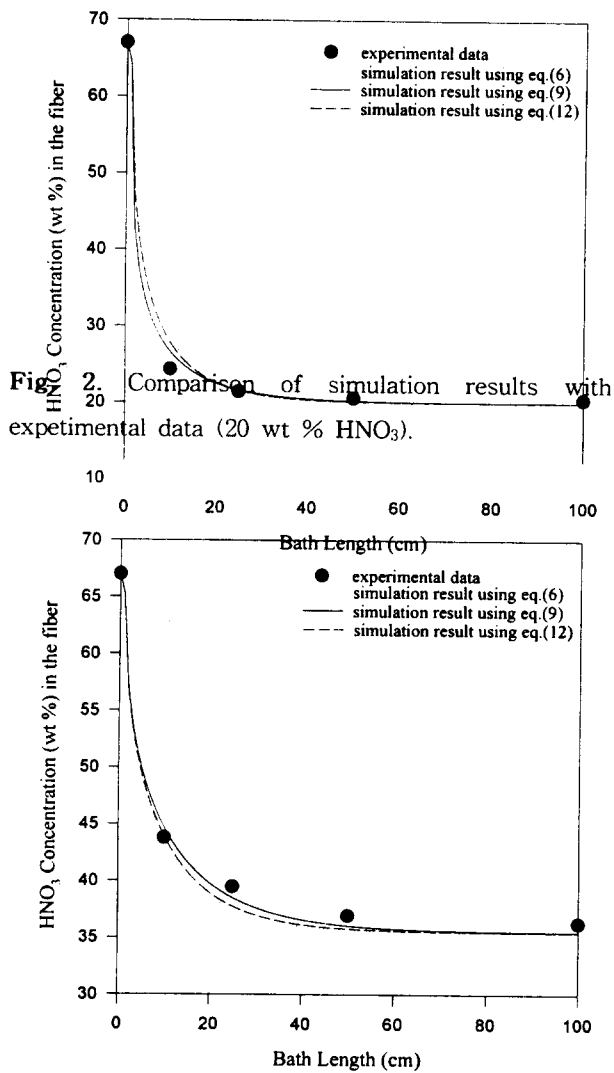


Fig. 3. Comparison of simulation results with experimental data (33.5 wt % HNO₃).

결 론

PAN 습식 방사의 응고 과정에 대한 실험 및 모사 연구를 수행하였다. 모사에 있어서 본 연구에서는 용매의 농도에 대한 여러 형태의 비선형 확산 계수식을 적용하였으며 각 확산 계수식의 상수값을 구하기 위하여 수치 계산 및 최적화 방법을 사용하였다. 본 연구로부터 PAN 습식 방사

의 응고 과정시 일어나는 확산 현상은 여러 가지의 확산 계수식 중에서 기-고 축매계의 Langmuir 등온식과 유사한 확산 계수식으로 가장 정확히 표현됨을 확인할 수 있었다.

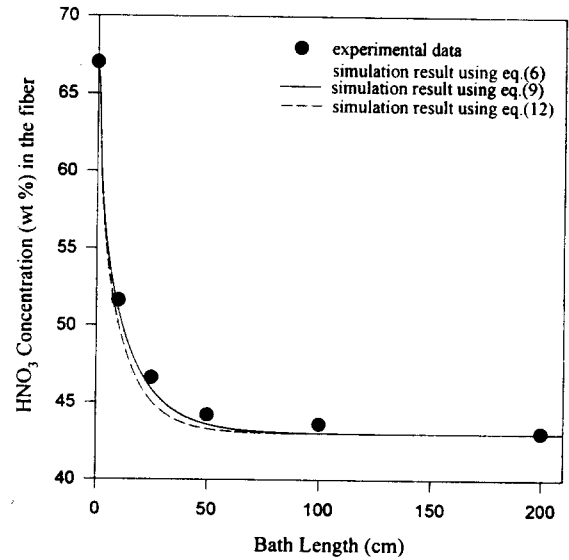


Fig. 4. Comparison of simulation results with experimental data (43 wt % HNO₃).

사 용 기 호

- a : constant
- b : constant
- C : solvent concentration in a filament, wt % HNO₃
- C^a : average solvent concentration, wt % HNO₃
- C_∞ : solvent concentration of the coagulation bath, wt % HNO₃
- D : diffusion coefficient, cm²/s
- N : total section number
- Q : mass flow rate, g/s
- R : filament radius, cm
- t : time, s
- v_z : velocity in z direction, cm/s
- Z : coagulation bath length, cm

ϕ : dimensionless number

ρ : density, g/cm³

참 고 문 헌

- [1] Paul, D. R. Diffusion During the Coagulation Step of Wet-Spinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *17*, 383.
- [2] Wu, W.; Paul, D. R. Time-Lag Technique of Diffusion Coefficient Measurement in Solution Spinning. *Textile Res. J.* **1978**, *48*, 230.
- [3] Ziabicki, A. *Fundamentals of Fibre Formation*; Wiley-Interscience: London, 1976.
- [4] Han, C. D.; Segal, L. A Study of Fiber Extrusion in Wet Spinning II. Effects of Spinning Condition in Fiber Formation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 2999.
- [5] Doppert, H. C.; Harmsen, G. J. The Influence of Stretch Ratio on the Rate of Diffusion in a Wet-Spinning Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 893.
- [6] Schiesser, W. E. *The Numerical Method of Lines*; Academic Press. Inc.; San Diego, 1991.
- [7] Edgar, T. F. *Optimization of Chemical Process* ; MacGraw-Hill: New York, 1988.
- [8] Garg, D. R.; Ruthven, D. M. The Effect of the Concentration Dependence of Diffusivity on Zeolite on Sorption Curves. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 417.