

## 시간 및 온도변화에 따른 폴리아크릴로니트릴/디메틸설폭시드 중합체 용액의 유변학적 특성 연구

양재연\*\*\* · 이병민\*\* · 국윤수\*\* · 김병석\*† · 서민강\*\*\*†

### Study on Rheological Characterization of Polyacrylonitrile/Dimethyl Sulfoxide Solution with Change of Storage Times and Temperatures

Jae-Yeon Yang\*\*\*, Byoung-Min Lee\*\*, Yun-Su Kuk\*\*, Byoung-Suhk Kim\*†, Min-Kang Seo\*\*\*†

**ABSTRACT:** In this study, the structural and rheological characterizations of polyacrylonitrile(PAN)/dimethyl sulfoxide(DMSO) solutions for PAN fiber were investigated according to the change of storage times and temperatures. As a result, PAN/DMSO solutions exhibited a very characteristic rheological behavior with variation of temperature. The solutions showed an increase of complex viscosity and a decrease of loss tangent( $\tan\delta$ ) as temperature was increased over the temperature range of 40 and 70°C and it could be seen that the viscosity rapidly increased at low frequency. These results indicated that the gel polymer and denser gel structure were formed due to the intermolecular hydrogen bonding of water in the polymer solution depending on the storage time.

**초 록:** 본 연구에서는 PAN 섬유용 폴리아크릴로니트릴(PAN)/디메틸설폭시드(DMSO) 용액의 보관시간 및 온도 변화에 따른 구조적 및 유변학적 특성에 대해 고찰하였다. 결과로서, 모든 PAN/DMSO 용액은 온도 변화에 따라 매우 특징적인 유변학적 거동을 보였다. 중합체 용액은 온도가 40~70°C의 온도 범위까지 증가함에 따라 복합 점도가 증가하고 손실 계수( $\tan\delta$ )가 감소함을 나타내었으며, 낮은 진동수에서 점도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 저장 시간에 따라 중합체 용액내 물에 의한 분자간 수소 결합으로 겔 고분자 및 고밀도 겔 구조가 형성되었기 때문으로 판단된다.

**Key Words:** 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 디메틸설폭시드(Dimethyl sulfoxide), 겔 고분자(Gel polymer), 유변학적 특성(Rheological characterization)

## 1. 서 론

탄소섬유강화 복합재료(carbon fiber-reinforced composites, CFRP)는 높은 비강도나 비탄성률 등의 우수한 기계적 특성과 함께 기존의 금속재료와 비교하여 경량성, 고강도, 내화학적, 내부식성 그리고 고내열성 등의 특성으로 인해

중간 용도 개발의 노력에 힘입어 건축재료, 콘크리트 구조물, 토목·건축 분야, CNG 탱크, 풍력 발전용 블레이드, 원심 분리 로터, 그린 에너지 분야, 고속 운송 기기분야, 전기 전도 용도 그리고 초 내열용도 등 우주·항공분야에서부터 건설 산업에 이르기까지 다양한 산업 분야에 대한 적용분야의 폭이 확대되고 있는 상황이다[1,2]. 이러한 탄소섬유

Received 2 November 2018, received in revised form 15 February 2019, accepted 20 February 2019

\*Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University

\*†Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, Corresponding author (E-mail: kbsuhk@jbnu.ac.kr)

\*\*Korea Institute of Carbon Convergence Technology

\*\*\*†Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Corresponding author (E-mail: seomk721@kctech.re.kr)

강화 복합재료는 그 자체가 가지고 있는 독보적인 특성을 살려 철, 알루미늄 등을 대체 가능한 제3의 범용재료로서 최근 개발된 초음속 항공기인 보잉 787 및 에어버스 380의 항공기 부품소재로서 복합재료의 강화재인 탄소섬유의 적용과 함께 각종 첨단 소재분야에서 각광받고 있다[1,3-5].

일반적으로 복합재료의 강화재로 사용되는 탄소섬유를 제조하는데 가장 적절한 프리커서로 알려진 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유는 일련의 안정화(Stabilization 또는 Oxidation), 탄화, 그리고 선택적으로 흑연화 공정 단계와 표면처리(Surface treatment)와 사이징(Sizing) 처리단계를 거쳐 최종적으로 탄소섬유 또는 흑연섬유(Graphite fiber)로 전환될 수 있다. 안정화 공정은 산화 또는 공기 분위기에서 일정한 장력을 가하면서 약 200~300°C 온도범위에서 행해지는 열처리과정으로, 이 공정에서 PAN 섬유는 화학적으로 큰 변화를 일으킨다. 이는 후속으로 행해지는 부분 탄화 또는 흑연화 조건과 같은 높은 열처리온도에도 화학적, 물리적, 그리고 열적으로 안정한 구조를 취하게 된다. 산화안정화 섬유의 물성은 가해지는 장력, 열처리온도, 열처리시간, 승온속도, 열처리 매개체, 그리고 전처리 단계와 같은 공정 변수에 의해 중요하게 영향을 받으며, 1차 산화안정화 처리된 섬유를 경험한 안정화 온도보다 다소 높은 온도에서 후안정화(Post-stabilization) 처리를 하면 탄화공정 후 최종적으로 얻어지는 탄소섬유의 물성에 영향을 줄 수 있다. 이러한 산화안정화 과정이 산업적으로 매우 중요한 의미를 갖는 이유는 제조되는 최종 탄소섬유의 화학구조는 물론 물리적, 기계적 특성을 비롯한 여러 주요 물성에 결정적인 역할을 하기 때문이다[6-9].

최근 들어 산화안정화 공정에 앞서서 기존 PAN 섬유의 기계적 물성을 향상을 위하여 섬유 미세구조 제어 및 표면 개질 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 이중 미세구조를 제어하는 방법으로 중합된 용액 내부에서 물리적, 화학적으로 발생하는 겔 고분자를 최소화시켜 최종 섬유의 물성 향상에 대한 연구가 계속해서 진행되고 있다[1,8]. 이와 같이 방사용액에서 발생하는 겔 고분자는 전구체인 PAN 섬유 방사 공정에서 용액내에 이물질로 작용하여 PAN 섬유 생산 안정성 및 조업성을 악화시키는 중요한 요인으로, 이에 대한 연구가 필요한 상황이다[10].

따라서, 본 연구에서는 PAN 섬유 생산을 위한 PAN 중합체 용액 단계에서 상온에서의 보관시간 및 온도변화에 따른 중합체 용액의 구조적 변화 및 유변학적 특성에 대하여 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 중합체 용액 제조

본 연구의 PAN 중합체 용액에 사용된 시료는 합성하여 분자량(Mn)이 약 150,000 갖는 PAN 고분자를 사용하였으

며, 용매로는 대정화금(주)사에서 구입한 디메틸설폭시드(DMSO)를 사용하였다. PAN 시료는 DMSO와 혼합하기 이전에 45°C 진공 오븐에서 24시간 동안 충분히 건조시켜 사용하였으며, thinky mixer를 통해 DMSO와 함께 혼합한 후 최종적으로 20%의 농도를 갖는 PAN/DMSO 중합체 용액을 제조하였다. 제조된 중합체 용액은 상온에서 1주에서 최대 3주까지 보관하였다.

### 2.3 중합체 용액 특성

보관시간에 따른 PAN/DMSO 중합체 용액에 대해 노화 정도는 UV-분광분석기(UV-1800, 동일시마즈사)를 사용하여 확인하였으며, 중합체 용액내에 형성되는 나노입자의 구조적 특성은 X-선 소각 산란 분석기(Small Angle X-ray Scattering, SAXS, Anton Paar사)를 이용하여 측정하였다.

또한, 보관시간에 따른 중합체 용액내 분자구조를 알아보기 위하여 핵자기공명 분광법(500 MHz FT/NMR Spectrometer Avance-500, Bruker사)을 통해 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 관찰하였으며, 측정 시료는 NMR용 DMSO 용매에 약 4~6 wt% 정도 녹여 사용하였다.

### 2.4 중합체 용액의 유변학적 특성

PAN/DMSO 중합체 용액의 유변학적 특성은 레오미터(Rheometer MCR 302, Anton Paar사)를 이용하여 측정하였다. 측정에 사용된 레오미터 치구의 구조는 반경이 25 mm 인 평행판이며, 평행판 사이의 간격은 1 mm, 변형률은 1%, 측정 진동수 범위는 0.1~100 rad/sec이고, 측정온도는 15~70°C 로 하여 측정하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 보관시간에 따른 PAN/DMSO 중합체 용액의 특성

상온에서 보관시간에 따라 PAN/DMSO 중합체 용액의 노

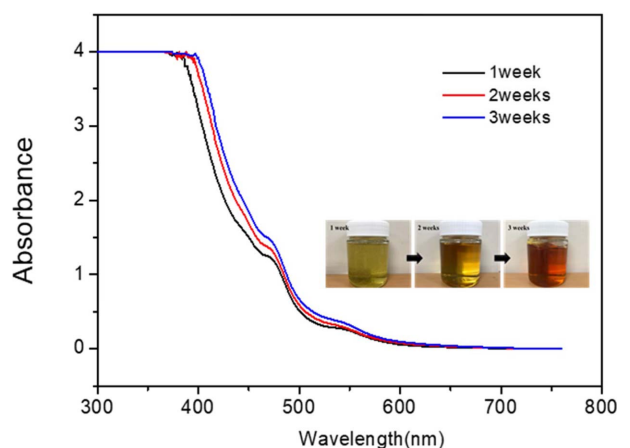


Fig. 1. UV absorbance graph of PAN/DMSO solutions according to the aging times at RT

화 정도를 확인하기 위하여 가시광선 영역(360~760 nm)의 파장을 시료에 투과시켜 반사되는 색을 그래프로 표시한 UV 분광분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 상온에서 보관 시간이 지남에 따라 중합체 용액의 색이 점차 변화되고 있는 것을 확인할 수 있으며, 중합체 용액은 대기중에서 수분에 노출됨에 따라 중합체 용액내 물리적인 결합 또는 존재하고 있는 내부 수분에 의한 화학적인 결합에 의해 구조적인 변화가 나타난 것으로 판단된다.

상온에서 보관시간에 따라 PAN/DMSO 중합체 용액내 형성되는 나노입자의 구조적인 특성을 SAXS를 통하여 측정 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 결정 구조에 민감한 XRD 분석법에 반하여 입자 크기에 민감한 SAXS 분석법은 물질내에 존재하는 무정형(amorphous)의 나노입자 크기를 다음 식 (1)을 통하여 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{\pi}{q} \quad (1)$$

여기서  $D$ 는 중합체 용액내 존재하는 나노 입자의 직경이며,  $q$ 는 가장 높은 Intensity의 scattering angle를 나타낸다.

Fig. 2에 나타내었듯이 중합체 용액내 존재하는 나노 입자는 1주차의 경우에는 확인할 수 없었으나, 보관 시간이 지남에 따라 약  $0.2^\circ$  부근에서 피크의 확인과 함께 무정형의 나노입자가 형성되었다. 또한, 식 (1)을 통하여 중합체 용액내 형성된 나노 입자의 크기를 계산한 결과, 보관시간이 지남에 따라 약 17.47 nm의 크기를 가진 무정형의 나노입자가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상온에서 노출됨에 따라 중합체 용액내에 이물질로 작용할 수 있는 나노입자가 발달하는 것으로 판단되며, 향후 중합체 용액의 점성 변화에 영향을 미칠 것으로 판단된다[11,12].

$^1\text{H-NMR}$  분광법을 통하여 보관시간이 지남에 따라 상온에서 노출된 PAN/DMSO 중합체 용액내 화학적 변화를 확인한 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 중합체 용액은

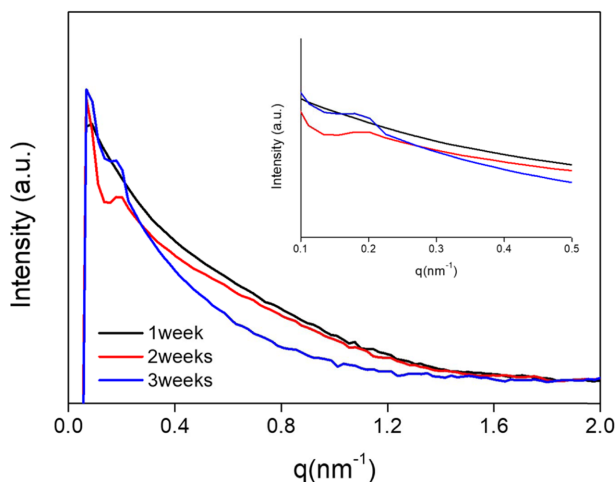


Fig. 2. Small-angle XRD patterns of PAN/DMSO solutions

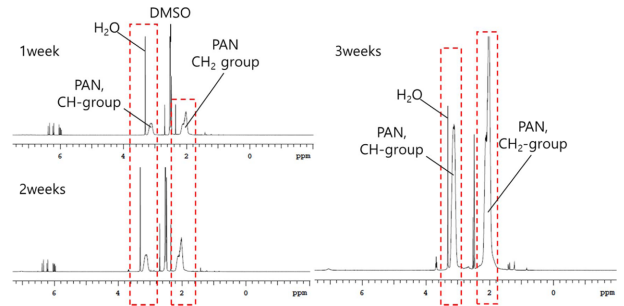


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$  patterns of PAN/DMSO solutions

비슷한 위치의 스펙트럼을 나타내었으며, 아크릴로니트릴 및 이타콘산 단량체 단위로부터의 메틸렌 양성자( $-\text{CH}_2$ )의 시그널은 각각 2.1~2.2 및 2.3~2.4 ppm에서 나타났다. 또한, 이타콘산으로부터 특징적인 메틴 프로톤( $-\text{CH}$ )에 상응하는 시그널은 3.25 ppm에서 관찰됨을 확인할 수 있었다. 또한, 상온에서 보관시간이 증가함에 따라 물(3.4 ppm) 및 DMSO (2.54 ppm)에서 발생하는 피크는 계속해서 나타남을 확인할 수 있었다[13-15].

### 3.2 응력변화에 따른 PAN/DMSO 중합체 용액의 유변학적 특성

Fig. 4는 1~3주간 보관시간이 지난 PAN/DMSO 중합체 용액을 각각의 온도에서 응력 변화에 따른 복합 점도( $\eta^*$ ) 곡선을 나타낸 것이다. 모든 경우에서 다양한 온도에 대한 복합 점도는 진동수가 증가함에 따라 중합체 용액의 점도는 다소 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 높은 온도 영역대에서의 중합체 용액의 점도는 열에 의해 충분히 점도가 낮아져 진동수가 증가하여도 큰 변화를 나타내지 않았다. 반면에 약 3주간 상온에서 보관된 중합체 용액의 경우 미세하게 점도가 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 낮은 진동수에서 점도의 변화를 나타내었다. 이는 앞서 SAXS 분석을 통하여 확인할 수 있듯이 보관시간이 지남에 따라 용액내에 이물질로 작용하는 나노 구조가 형성되어 점도의 영향을 미치는 것으로 판단된다[16,17].

일반적인 고분자 용액의 온도와 응력에 따른 겔화 거동은 손실 계수(loss tangent,  $\tan\delta$ )를 통하여 확인할 수 있으며, Tung과 Dynes[18]은 저장 탄성률(storage modulus,  $G'$ )과 손실 탄성률(loss modulus,  $G''$ )이 겹치는 점( $\tan\delta = 1$ )을 겔화가 시작되는 지점으로 정의하였다. 따라서 겔화점은 다음 식(2)을 통하여 나타낼 수 있다.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2)$$

원칙적으로 손실 계수가 1보다 크면 액체와 같은 점성을 나타내며, 손실 계수가 1보다 작은 경우는 고체와 같은 점성이 더 지배적이다. 이와 같이, 각 온도 및 진동수에 대한

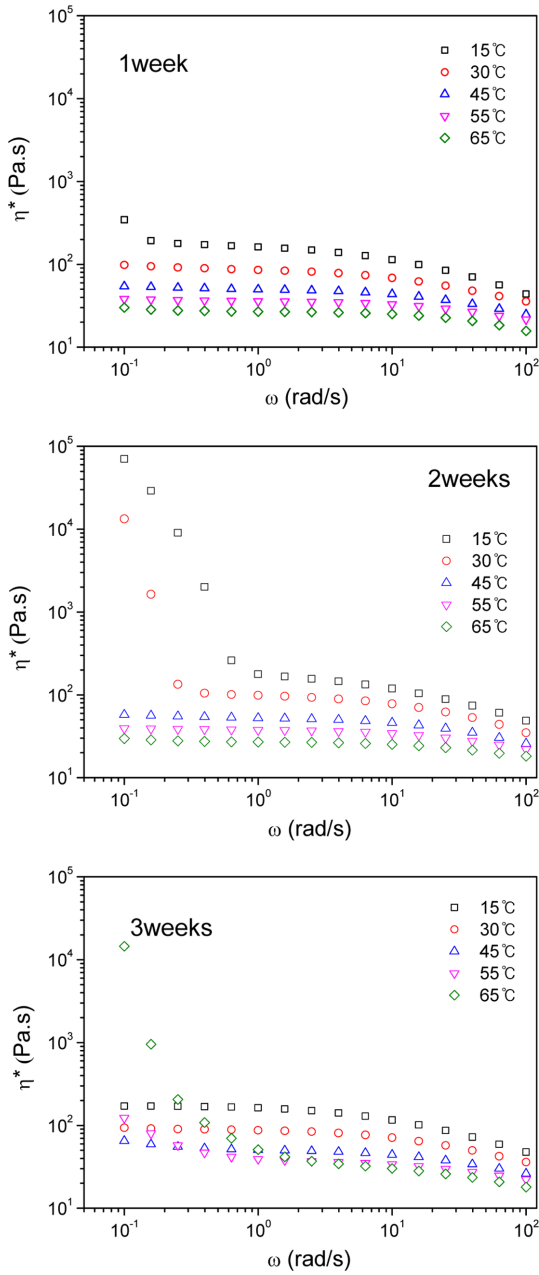


Fig. 4. Variation of complex viscosity ( $\eta^*$ ) of PAN/DMSO solutions as a function of frequency  $\omega$

저장 탄성률을 갖는 PAN/DMSO 중합체 용액의 손실 계수를 Fig. 5에 나타내었다. 각 온도에 따라 낮은 진동수에서의 PAN/DMSO 용액은 초기 상태 및 졸-겔 전이에 있어서 액체와 같은 점성 특성을 나타내었으며, 진동수가 증가함에 따라 손실 계수는 겔화 거동과 유사하게 감소하는 거동을 나타내었다[18,19]. 이는 상온에서 보관시간이 증가함에 따라 대기중에 노출되는 시간이 증가할수록 PAN과 DMSO 용매 사이에 물에 의한 수소결합으로 인해 미약하게 겔 구조가 형성되었거나, 등방성 영역의 고분자쇄가 진동수 증가함에 따라 배향되어 손실 계수가 감소하는 것으로 판단된

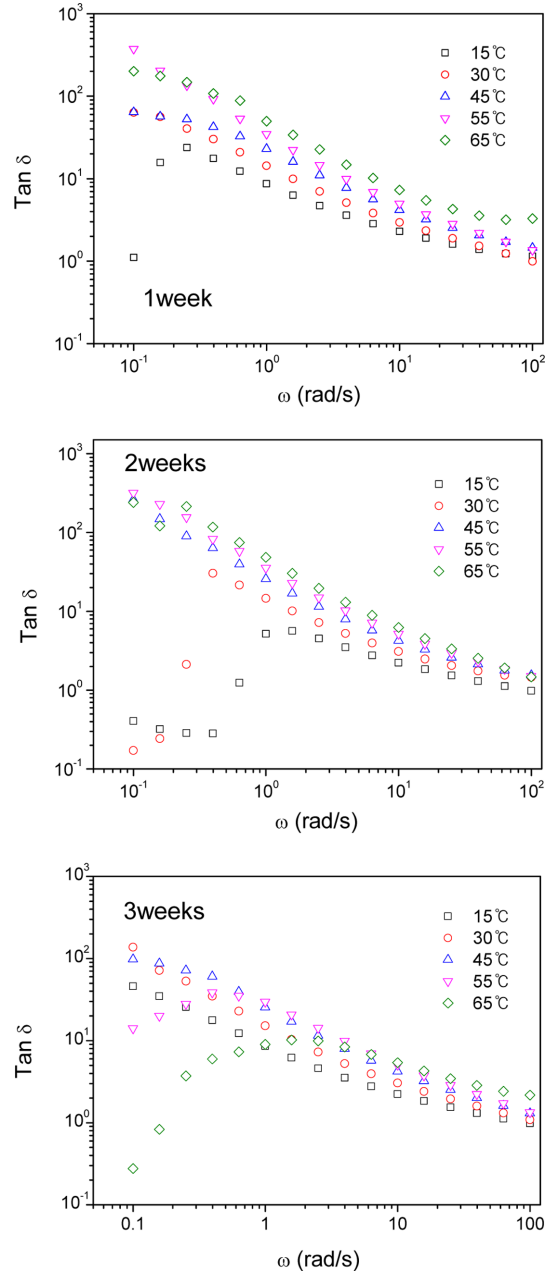


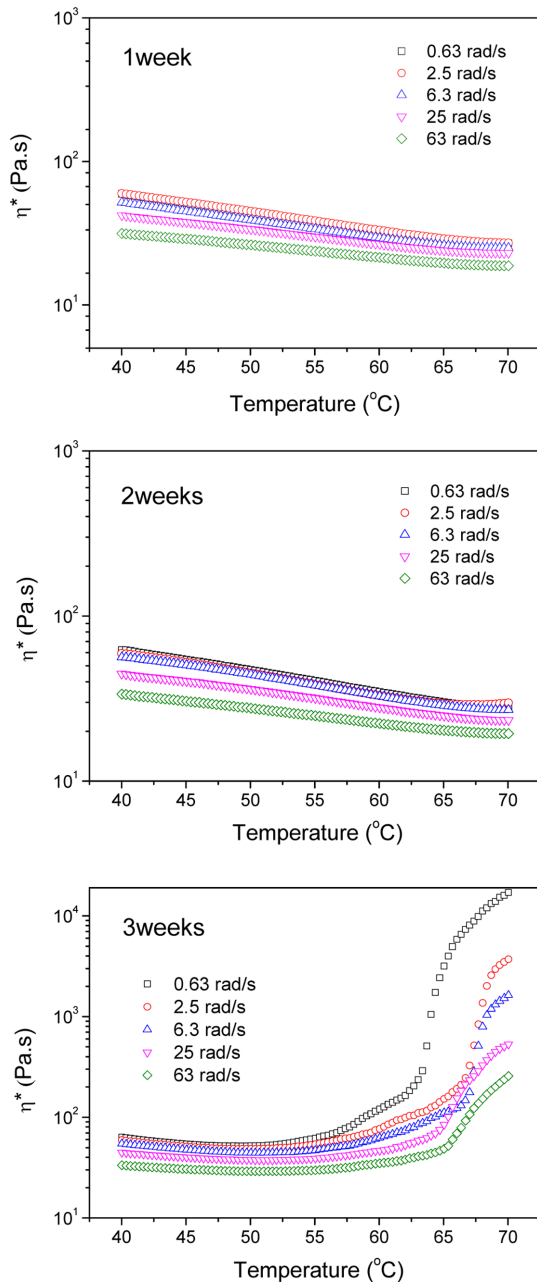
Fig. 5. Variation of  $\tan \delta$  of PAN/DMSO solutions as a function of frequency  $\omega$

다. 또한, 전체적으로 점성이 미세하게 높아짐과 함께 낮은 진동수 영역에서 나타나는 손실 계수의 변곡점은 항복 거동에 의한 것으로 가해지는 응력에 의해 미약하게 형성된 구조가 파괴된 것으로 판단된다[19,20].

### 3.3 온도변화에 따른 PAN/DMSO 중합체 용액의 유변학적 특성

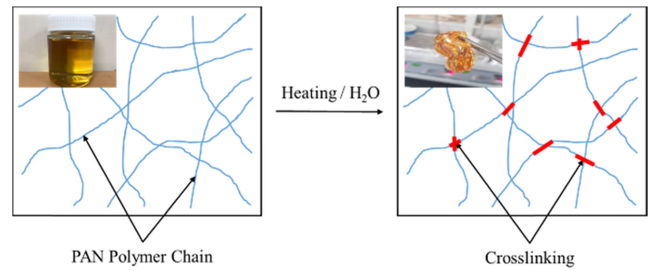
Fig. 6에 다양한 진동수에서 온도변화에 따른 PAN/DMSO 중합체 용액의 복합 점도의 곡선을 나타내었다. 모든 경우에서 온도가 40 °C에서 70 °C로 증가함에 따라 점성은 감소



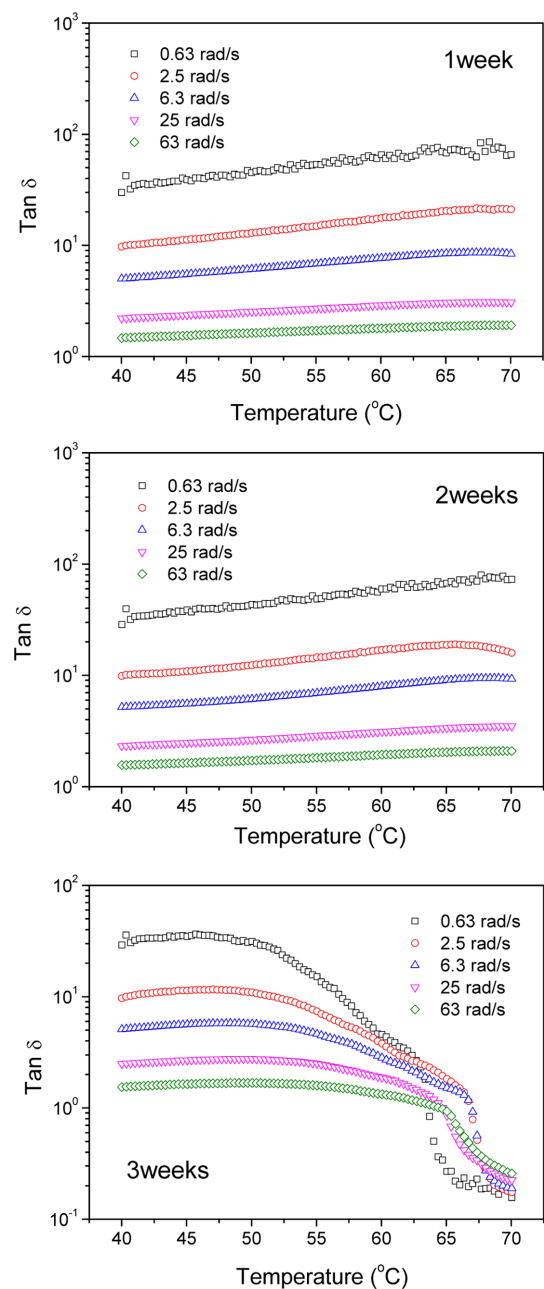


**Fig. 6.** Variation of complex viscosity ( $\eta^*$ ) of PAN/DMSO solutions as a function of temperature

하였으며, 1~2주간 보관된 중합체 용액과 달리 3주 보관된 중합체 용액의 경우 온도가 증가함에 따라 점성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 이전에 Quadrat와 Bradna[21]에 의해 보고된 바와 같이, 고분자 용액의 점성 증가는 독립적인 거대 분자 코일의 유체 역학적 부피 증가 또는 분자간 증가로 인한 구조 형성에 기인한다고 나타내었다. 본 연구에서의 중합체 용액에 대한 점성 증가는 Fig. 7에 나타내었듯이 상온에서 오랫동안 노출되어 있는 중합체 용액이 각각에 진동수에 따라 온도가 증가할수록 중합체 용액내 물에 의한 분자간 수소결합으로 인해 겔 고분자



**Fig. 7.** Gelation mechanisms of PAN/DMSO solutions



**Fig. 8.** Variation of  $\tan \delta$  of PAN/DMSO solutions as a function of temperature

또는 이물질 구조가 형성되는 것으로 판단되며, 낮은 진동수일수록 점성은 빠르게 증가하는 것을 확인할 수 있었다 [16,17,21,22].

또한, 다양한 진동수에서 온도변화에 따라 저장 탄성률을 갖는 PAN/DMSO 용액의 손실 계수를 Fig. 8에 나타내었다. PAN/DMSO 용액에 대한 손실 계수는 복합 점도와 유사하게 1~2주간 보관된 PAN/DMSO 중합체 용액은 각각 진동수에 따라 약 온도가 증가할수록 액체와 같은 점성 특성을 나타내었다. 반면에 3주 동안 보관된 중합체 용액은 측정 온도가 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가할수록 손실 계수는 감소하였으며, 낮은 진동수인 0.63 rad/s의 경우 겔화 거동이 가장 활발하게 진행됨을 확인할 수 있었으며, 온도가 증가할수록 고체에 가까운 점성 특성을 나타내었다 [22,23].

#### 4. 결 론

본 연구는 PAN 중합체 방사 공정에서 이물질로 작용하여 PAN 섬유 생산 안정성 및 조업성을 악화시키는 요인으로 작용하는 겔 형성에 대한 것으로, 상온에서의 보관시간 및 온도변화에 따라 중합체 용액의 구조적 변화 및 유변학적 특성에 대하여 고찰하였다. 결과로서, 보관시간이 지남에 따라 중합체 용액내에 형성되는 겔 고분자 또는 나노 크기의 이물질은 다양한 온도에서 낮은 진동수에서는 미세하게 점도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 상온에서 오랜 시간 동안 노출된 중합체 용액은 각각에 진동수에 따라 온도가 증가할수록 고체에 가까운 점성 특성을 나타내었으며, 낮은 진동수일수록 점성은 빠르게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 보관시간에 따라 중합체 용액내물에 의한 분자간 수소결합으로 인해 겔 고분자 및 고밀도 겔 구조가 형성되기 때문이다.

#### 후 기

본 연구는 민·군 겸용기술개발 과제(인장강도 6.4GPa급 초고강도 PAN계 탄소섬유 개발: 17-CM-MA-24)의 지원으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Yang, J.Y., Ko, J.K., Kim, B.S., and Seo, M.K., "Application and Standardization Trend of Carbon Fiber during the Fourth Industrial Revolution", *Fiber Technology and Industry*, Vol. 21, No. 4, 2017, pp. 263-272.
2. Yang, J.Y., Park, S.H., Park, S.J., and Seo, M.K., "Preparation and Characteristic of Carbon/Carbon Composites with Coal-tar and Petroleum Binder Pitches", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 26, 2015, pp. 406-412.
3. Park, S.J., Seo, M.K., Park, M.L., and Kim, H.Y., *Carbon Materials*, Myoungmoon Pub. Co., Seoul, Republic of Korea, 2015.
4. Ryu, Y.R., and Kwon, O.H., "Application of AE for Fracture Behavior Evaluation of Carbon-fiber/SiC Reinforced Plastic Composites", *Composites Reserch*, Vol. 30, No. 5, 2017, pp. 267-272.
5. Choi, K.E., Park, C.H., and Seo, M.K., "Electrical and Resistance Heating Properties of Carbon Fiber Heating Element for Car Seat", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 27, No. 2, 2016, pp. 210-216.
6. Ham, E.K., Yoon, D.H., Kim, B.S., and Seo, M.K., "Characterization of Milled Carbon Fibers-filled Pitch-based Carbon Paper for Gas Diffusion Layer", *Composites Reserch*, Vol. 29, No. 5, 2016, pp. 262-268.
7. Ogawa, H., and Saito, K., "Oxidation Behavior of Polyacrylonitrile Fibers Evaluated by New Stabilization Index", *Carbon*, Vol. 33, No. 6, pp. 783-788.
8. Seo, M.K., and Park, S.J., "Manufacturing Method of Carbon Fibers and Their Application Fields", *Polymer Science and Technology*, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 130-140.
9. Yao, Y., Liu, L., Chen, J., Dong, Y., and Liu, A., "Enhanced Oxidation Performance of Pitch Fibers Formed from a Heterogeneous Pitch Blend", *Carbon*, Vol. 73, 2014, pp. 325-332.
10. Tan, L., Liu, S., and Pan, D., "Viscoelastic Behavior of Polyacrylonitrile/Dimethyl Sulfoxide Concentrated Solution during Thermal-Induced Gelation", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, 2009, pp. 603-609.
11. Zhu, C.Z., Yu, X.L., Liu X.F., Mao, Y.Z., Liu, R.G., Zhao, N., Zhang, X.L., and Xu, J., "2D SAXS/WAXD Analysis of Pan Carbon Fiber Microstructure in Organic/Inorganic Transformation", *Chines Journal of Polymer Science*, Vol. 31, No. 5, 2013, pp. 823-832.
12. Li, X., Tian, F., Gao, X.P., Bian, F.G., Li, X.H., and Wang, J., "WAXD/SAXS Study and 2D Fitting (SAXS) of the Microstructural Evolution of PAN-based Carbon Fibers during the Pre-oxidation and Carbonization Process", *New Carbon Materials*, Vol. 32, No. 2, 2017, pp. 130-137.
13. Kummerlöwe, G., Behl, M., Lendlein, A., and Luy, B., "Artifact-free Measurement of Residual Dipolar Couplings in DMSO by the Use of Cross-linked Perdeuterated Poly(acrylonitrile) as Alignment Medium", *Chemical Communications*, Vol. 46, No. 43, 2010, pp. 8273-8275.
14. Elif, V., Mehmet, S., Ali, U., Yasin, K., Ufuk, A., and Yuksel, G., "Preparation and Characterization of Acrylonitrile-Ethyl Methacrylate Copolymers and the Effect of LiClO<sub>4</sub> Salt on Electrical Properties of Copolymer Films", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, No. 1, 2012, pp. 840.
15. Santhana Krishnan, G., Burkanudeen, A., Murali, N., and Phadnis, H., "Eco-friendly Synthesis of Carbon Fiber Precursor Polymers and Their Molecular Characteristics", *Green Chemistry*, Vol. 14, 2012, pp. 1778-1785.
16. Mo, G. Zhang, R., Wang, Y., and Yan, Q., "Rheological and Optical Investigation of the Gelation with and without Phase Separation in PAN/DMSO/H<sub>2</sub>O Ternary Blends", *Polymer*, Vol. 84, 2016, pp. 243-253.

17. Malkin A., Ilyin, S., Roumyantseva, T., and Kulichikhin, V., "Rheological Evidence of Gel Formation in Dilute Poly(acrylonitrile) Solutions", *Macromolecules*, Vol. 46, 2013, pp. 257-266.
18. Tung, C.M., and Dynes, P.J., "Relationship between Viscoelastic Properties and Gelation in Thermosetting Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 27, No.2, 1982, pp. 569-574.
19. Kang, J.G., Kwon, S.H., and Park, S.J., "Studies on Cure Behaviors and Rheological and Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane Blend System Initiated by Latent Thermal Catalyst", *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 46, No. 3, 2002, pp. 233-241.
20. Tan, L., Liu, S., Pan, D., and Pan, N., "Gelation of Polyacrylonitrile in a Mixed: Scaling and Fractal Analysis", *Soft Matter*, Vol. 5, 2009, pp. 4297-4304.
21. Quadrat, O., and Bradna, P., "Anomalous Temperature Dependence of the Viscosity of Concentrated Solutions of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 178, 1977, pp. 2953-2956.
22. Eom, Y.H., and Kim, B.C., "Solubility Parameter-based Analysis of Polyacrylonitrile Solutions in N,N-dimethyl Formamide and Dimethyl Sulfoxide", *Polymer*, Vol. 55, 2014, pp. 2570-2577.
23. Lee, E.J., Kim, D.J., Chae, D.W., and Kim, B.C., "Rheological Characterization of the Gelation Behavior of PVA Solutions in DMSO Containing BA", *Formerly Journal of the Korean Fiber Society*, Vol. 55, No. 3, 2018, pp. 152-157.