

Oxy-PAN 섬유에 산도 변화에 대한 형태학적 거동 특성

남재도 · 김재철 · 김현주 · 유동국 · 정창조 · 이영관[†] · 김광진*

성균관대학교 응용화학부, *네바다대학교 기계공학과

(2002년 5월 2일 접수, 2002년 5월 31일 채택)

Morphological Behavior of Oxy-PAN Fiber upon pH Variation

Jae-Do Nam, Jae Chul Kim, Hyun Joo Kim, Dong Guk Yoo,
Chang Jo Jung, Young Kwan Lee[†], and Kwang Jin Kim*

Division of Applied Chemistry & Chemical Engineering,

Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Nevada University, Reno, USA

[†]e-mail: yklee@skku.ac.kr

(Received May 2, 2002; accepted May 31, 2002)

요약 : 일반 PAN 섬유를 240 °C에서 산화시킨 후 1 N NaOH 수용액에서 가수분해시켜 oxidized-PAN 섬유 (oxy-PAN)를 제조하였다. 산과 염기용액에서의 oxy-PAN 섬유의 구조를 ¹³C-NMR 분광분석법을 이용하여 분석하였다. 가수분해에 의하여 -COOH 기를 포함하는 oxy-PAN 섬유는 산과 염기 수용액에서 수축 및 팽창 거동을 하였는데, 염기성 수용액에서는 반대전하로 작용하는 Na⁺이온이 물 분자와 함께 섬유 내부로 침투하면서 팽창하였으며, 산성 수용액에서는 Na⁺이온이 물 분자와 함께 섬유 외부로 축출되면서 수축하였다. 친수성의 섬유내부로 산/염기 작용기가 자유롭게 침투하여 oxy-PAN 섬유의 화학적인 구조는 쉽게 변화된다는 것을 확인하였으며, 모폴로지도 pH에 의하여 영향을 받는다는 것을 관찰하였다.

ABSTRACT : Oxidized-polyacrylonitrile (oxy-PAN) was prepared by oxidation of PAN fiber at 240 °C, followed by base catalyzed hydrolysis reaction. The chemical structure of PAN fiber in various pH conditions was characterized by ¹³C-NMR spectroscopy. The characteristic contraction and expansion behavior of oxy-PAN fiber was observed in acidic and basic medium, respectively. In basic condition, water molecules might be absorbed into the fiber with the movement of charge balancing Na⁺ ion, on the other hand, the water molecules seemed to be expelled in acidic condition to result in contraction. It was also observed that the facile chemical modification occurred due to free diffusion of aqueous reagent into the hydrophilic PAN fiber, and the morphology was affected by pH condition.

Keywords : oxy-PAN, chemical modification, expansion, contraction.

서 론

Polyacrylonitrile (PAN) 섬유는 의류용으로 주로 사용되고 있으며 최근에는 고강도 탄소섬유 및 내열성 산화된 PAN 섬유의 전구체로도 이용되고 있다.¹ PAN 섬유는 분자구조에 존재하는 극성의 -CN 기

간의 분자간 인력으로 인해 섬유의 구조가 치밀하고 2차 전이점이 높으며, 강한 기계적 성질을 보유하고 있으나, 흡수성 및 염색성이 좋지 못한 특성이 있다. PAN 섬유의 -CN 기에 의한 쌍극자-쌍극자 상호작용의 중요성은 Olive 등에² 의하여 이미 고찰된 바 있으며, 이들은 PAN의 결사슬에 존재하는 -CN 기

의 분자간 인력 및 입체적 기여를 동시에 고려하여 인접 두 -CN 기의 회전 위치에 따라서 결정성 아이소탁틱 폴리올레핀에서 관찰된 것과 같은 나선형 구조와 같은 모델을 제시하였다. PAN 고분자가 일반 고분자의 결정 구조에 비하여 매우 엉성하고 치밀하지 못한 이유는 -CN 기의 불규칙적인 분자간 상호인력에 기인한다.

PAN 섬유를 공기하에서 200-300 °C로 가열하게 되면 사슬절단, 가교, 탈수소 반응과 고리화 반응을 수반하며 선형고분자 구조에서 사다리 구조로 바뀌게 된다. 안정화에 걸리는 시간은 1-2시간인데 분자 배향을 유지·개선시키기 위하여 안정화 반응 동안에 H₂O, CO₂ 그리고 HCN 등이 방출되어 5-8%의 중량손실이 발생하며, 탄소 함량은 68%에서 62-65%로 감소한다. PAN을 불활성 또는 산화분위기에서 단순히 열처리하면 중합반응이 일어나 사다리 고분자라고 불리는 열적으로 안정한 고리구조가 만들어지며, 사다리 고분자의 구조는 열처리가 수행되는 분위기에 의하여 결정된다. PAN을 산화분위기에서 열처리하면 불활성 분위기에서 열처리하는 경우보다 환화반응의 속도는 더 빨라지고 최종 탄소섬유의 역학적 특성이 개선되고 수율도 높아진다. 200 °C에서 PAN을 열처리할 때 관련되는 주요반응은 아크릴로니트릴 단위의 환화반응이다. PAN의 분해는 불순물이나 분해 산물인 음이온에 의하여 개시되어 환화반응의 결과 이민(imine)구조를 형성하게 되며, 고분자에 존재하는 환구조는 고온 공정에서 고분자 사슬에 안정성을 부여하게 되고 이러한 과정을 거쳐 oxy-PAN 섬유가 제조된다.³

PAN 섬유를 염기성 수용액에서 가수분해하게 되면 -CN 기는 COO⁻M⁺로 변하게 되며 이 때 형성되는 이온기에 의하여 측쇄에 이온기를 포함하는 고분자 전해질을 형성하게 된다. 이렇게 제조되어진 oxy-PAN 섬유는 일반 PAN 섬유보다 기계적 특성이 강하며, 대부분의 다른 고분자 전해질과 같이 pH 변화에 따라 길이가 변하게 되며, 이와 같은 특성을 이용하면 인조근육이나 1차 구동기와 같은 다양한 응용이 가능하게 된다.⁴ 일반적으로 부피의 변화가 큰 고분자 전해질은 polyacrylamide (PAM), poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid) (PVA-PAA), poly(2-acrylamido-2-methyl propane) sulfonic acid (PAMPS)

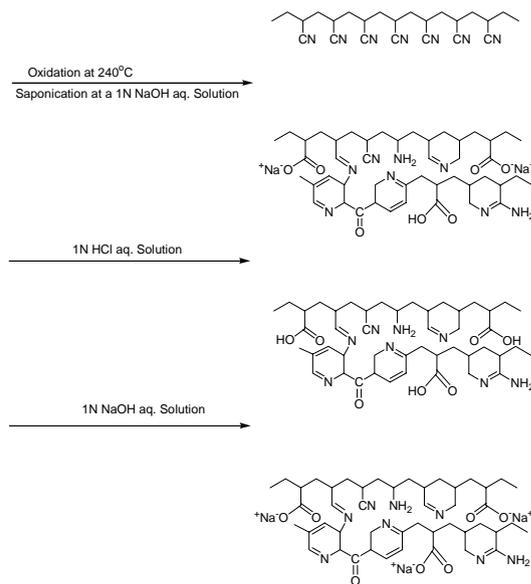


Figure 1. Reaction schemes of the preparation of oxy-PAN fiber.

등이 있으며, 이러한 재료들에 대해서 많은 연구가 보고되어 있다.⁵⁻¹⁰

가수분해된 PAN 구조의 반응 메카니즘과 구조의 분석은 아직 명확히 규명되지 않았지만, Umemoto¹¹와 그 외 연구자들에 의하여 Figure 1과 같이 제안된 바 있다. Oxy-PAN 섬유의 구조는 이민-환 구조를 형성하며 어느 정도의 가교 결합을 이루고 있으며, 또한 -COO⁻를 포함한다는 것이 다른 연구논문에서 보고된 바 있다.^{12,13} 일반적으로 고흡수성 수지 내에 흡수된 물의 존재 상태에 대해서는 많은 가설들이 있으나, 고분자와 물 사이의 상호작용에 의해 단순히 물만 존재할 때와는 다른 거동을 보이는 것으로 받아들여지고 있다. 물의 존재 상태에 대한 가설은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 흡수된 물은 모두 액체와 같은 상태 (liquide like)의 단일 형태라는 주장과^{14,15} 고분자내에 흡수된 물을 결합수 (bound water), 자유수 (free water) 또는 중간수 (intermediate water)로 분류하는 견해가 있다.^{16,17} 본 연구에서는 pH 변화에 따른 oxy-PAN 섬유의 수분 흡수 및 방출 메카니즘과 그에 따른 수축 및 팽창 거동 현상, pH 변화에 의한 겔의 상전이, oxy-PAN 섬유를 이루고 있는 분자들의 화학구조와 모폴로지를 분석하였다.

Table 1. Physical Properties of Hanilon (PAN)

T_g	90 °C~100 °C
M_w	15000~20000
D_m	1450~1500
Young's modulus (kg/mm ²)	300~500
specific gravity	1.17
water content	1.5
water absorption (%), (at relative humidity)	0.3~0.5(20) 1.2~2.0(65) 1.5~3.0(95)

실 험

재료. 실험에 사용한 PAN은 hanilon acrylic으로서 단일합성에서 생산하고 있는 것을 사용하였으며, 일반적인 특성은 Table 1에 정리하였다. Oxy-PAN 섬유의 제조는 두 단계에 걸쳐 제조하였다. 먼저 PAN 섬유를 240 °C의 온도로 대기중에서 20분 정도 열산화시켜 부분적으로 고리화 및 가교가 이루어진 진한 갈색의 섬유를 얻었다. 이를 1 N NaOH의 수용액에서 100 °C의 온도로 30분간 가수분해 시킨 후 증류수로 세척 후 최종의 oxy-PAN 섬유를 얻었다. 실험에 사용된 산과 염기 용액은 (주)덕산약품공업사의 염산 (35.0%, HCl)과 (주)대정사의 수산화 나트륨 (98.0%, NaOH)을 정제하지 않고 사용하였다.

Oxy-PAN 섬유의 제조 및 구조 분석. PAN 섬유와 제조된 oxy-PAN 섬유를 진공건조기에서 24시간 동안 완전히 건조시킨, 고체상태의 시편을 Bruker사의 DSX 400 (400 MHz Solid State NMR Spectrometer)을 사용하여 구조를 분석하였다. 또한 산과 염기 처리에 의한 화학구조의 변화를 알아보기 위해 1 N NaOH 수용액과 1 N HCl 수용액에 각각 10분 동안 담근 후 완전히 건조시킨 시료를 액체질소 분위기하에 파우더 형태로 만든 다음 solide state ¹³C-NMR 스펙트럼의 결과를 비교분석하였다.

Oxy-PAN 섬유의 pH의 변화에 따른 내부 및 표면의 원소 조성의 변화. 산과 염기에 의한 oxy-PAN 섬유 내부의 원소조성의 변화를 알아보기 위해 1 N HCl과 1 N NaOH의 수용액에 담근 후 충분히 길이가 변화하도록 방치한 다음 상온의 진공건조기에서 12시간 동안 건조시킨 각각의 시편을 액체 질소 분위기 하에서 파단한 시편을 EDS (energy dispersive X-ray

spectrometry: Eadx)를 이용하여 PAN 섬유 한가닥에 대한 N, Na, Cl의 원소조성을 확인하였다. 또한 oxy-PAN 섬유 표면의 원소조성의 변화를 알아보기 위해 AEX-XPS (auger electron, X-ray photoelectron spectrometer: VG microtech model ESCA 2000)을 이용하여 1 N HCl과 1 N NaOH에 담근 후 충분히 길이가 변화하도록 방치한 다음 동결 건조하여 얻은 각각의 샘플을 wide scan(0~1000 eV)과 O, Na, C에 대하여 narrow scan을 하였다. 이 때 take-off angle은 60°로 3×10⁻⁹ Torr의 압력하에서, X-ray source로서는 $M_g K\alpha$ 를 사용하였고, 전원은 200 W이다.

Oxy-PAN 섬유의 pH의 변화에 따른 팽창/수축 거동. 산과 염 용액에서의 팽창 및 수축 거동 특성을 분석하기 위하여 1 N NaOH 수용액과 1 N HCl 수용액을 제조하였다. 먼저 제조된 용액을 25 °C에서 pH가 1 정도 되도록 조절한 다음 제조된 oxy-PAN 섬유를 침전시킨 후 10분 경과 후의 길이를 측정하였다. 그 다음 oxy-PAN 섬유가 담긴 상기 용액의 pH를 점차적으로 증가시키면서 pH를 14까지 하여 길이를 측정하였다. 또한 역으로 상기 oxy-PAN 섬유가 담긴 염기성 용액에 산을 첨가하여 pH가 1이 될 때까지 변화시키면서 길이의 변화를 측정하였다. 이때 함침 시간은 10분으로 유지하였다. 또한 상온에서 pH에 따른 폭의 수축 및 팽창 거동을 관찰하기 위해 OM (optical microscopy: Nikon model Optiphot-2)을 사용하여 산과 염기의 수용액상에 있는 oxy-PAN 섬유의 모습을 관찰하였다.

Oxy-PAN 섬유의 산과 염기에 의한 모폴로지 변화. 산과 염기에 의한 oxy-PAN 섬유 내의 모폴로지의 변화를 관찰하기 위하여 1 N HCl의 산과 1 N NaOH의 염기에 담근 후 충분히 길이가 변화하도록 방치한 다음 상온의 진공 건조기에서 12시간 동안 건조시킨 후 액체 질소 분위기하에서 파단한 시편을 ESEM (environmental scanning electron microscope: Philips model XL30 ESEM-FEG)으로 섬유 내부의 모폴로지를 관찰하였다.

결과 및 고찰

산, 염기에 따른 Oxy-PAN 섬유의 구조 분석. 일반

PAN 섬유와 이를 산화/가수분해 과정을 거쳐 제조한 oxy-PAN 섬유를 1 N HCl과 1 N NaOH 수용액에 넣었을 때의 구조 변화를 solid state ^{13}C -NMR을 통해 분석하였으며 이를 Figure 2에 제시하였다. Figure 2 (a)에서는 일반 PAN 섬유의 $-\text{CN}$ 기에 의한 흡수파장이 120 ppm에서 나타났으나, 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열 산화시킨 후 가수분해시켜 제조한 oxy-PAN 섬유를 1 N HCl (b)과 1 N NaOH (c) 수용액에 침전시킨 후 건조 되어진 oxy-PAN 섬유에서는 $-\text{CN}$ 기 흡수 피크가 감소하였음을 알 수 있으며, 이는 일반 PAN 섬유에 존재하고 있던 $-\text{CN}$ 기가 이민기 ($-\text{C}=\text{N}-$)나, $-\text{COO}^-$ 로 치환됨에 따른 oxy-PAN 섬유의 구조가 변화하였음을 의미한다. 일반 PAN 섬유를 제조할 때 에틸아크릴레이트 (ethylacrylate)가 소량 첨가되어 아크릴레이트 (acrylate)와 에틸아크릴레이트와 공중합되어서 PAN 섬유가 되는데, $-\text{COOR}$ 흡수파장이 181 ppm에서 나타났다. Figure 2(b)에서는 170~180 ppm 근처에서 흡수파장은 나타났는데, 이는 1 N HCl 수용액에서 $-\text{COOH}$ 의 흡수 영역이다. Figure 2 (c)는 1 N NaOH 수용액에 함침시켰을 때인데, 185 ppm 근처에서 나타나는 흡수피크는 $-\text{COO}^-$ 에 기인한다. 또한 175 ppm 근처에서 나타나는 $-\text{COOH}$ 가 1 N NaOH 수용액에서 완전히 치환되지 않고 잔존하는 것을 관찰할 수 있다.

Oxy-PAN 섬유의 pH의 변화에 따른 내부 및 표면의 원소 조성 분석. 1 N HCl 수용액과 1 N NaOH 수

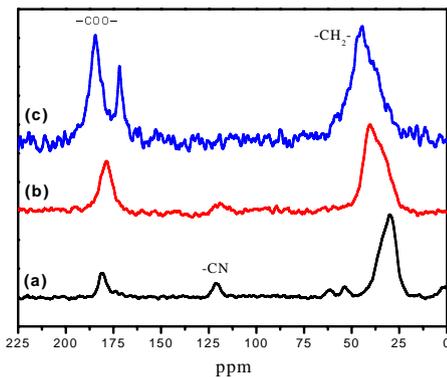


Figure 2. The solid state ^{13}C -NMR spectrum. (a) Normal PAN fiber, (b) Oxy-PAN fiber in 1 N HCl, and (c) Oxy-PAN fiber in 1 N NaOH.

용액에 각각 처리한 oxy-PAN 섬유 내부의 N, Na, Cl의 조성과 분포를 Figure 3에 나타내었다. N의 조성은 산과 염기처리를 한 시료에서 각각 50, 53으로 거의 비슷하게 존재하여 산과 염기에 의하여 이온들이 치환하였을 시 N의 조성에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. Na의 함량은 산 처리한 시료에서 34, 염기 처리한 시료에서 364로 염기 처리 시 매우 많이 증가하였고, Cl의 경우 염기 처리한 시료에서 28, 산 처리한 경우 275로 나왔다. 염기 처리 시 해리된 카

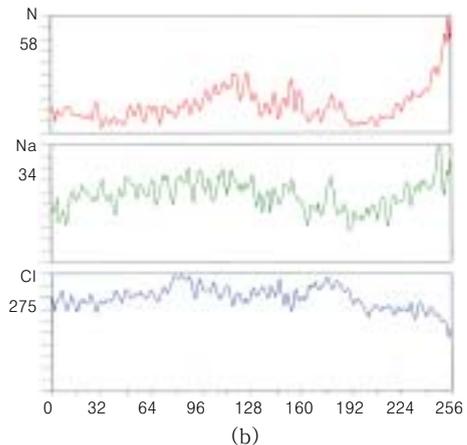
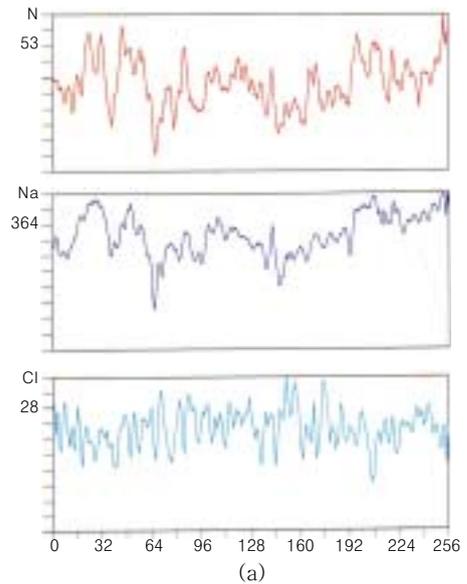


Figure 3. The EDS distribution chart. (a) Oxy-PAN fiber in 1 N NaOH and (b) Oxy-PAN fiber in 1 N HCl.

르복시 음이온과 수용액 중에 존재하는 Na^+ 가 결합하기 때문에 $-\text{COO}^-$ 과 Na^+ 가 염 형태로 이온결합 내지는 charge complex를 이루는 형태가 되고, 산 처리 시에는 수용액 중에 존재하는 H^+ 가 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ 이온과 결합하여 $-\text{COOH}$ 를 형성하게 된다. 그러므로 염기 처리한 시료에서 Na가 다량 검출되었다. 염기 처리한 경우에는 H^+ 이온이 Na^+ 이온으로 치환되며 이때 섬유 내부로 유입되는 Na^+ 이온은 다량의 물 분자를 수반하게 된다. 이로 인해서 섬유가 팽창한다고 판단된다. 산 처리한 시료의 경우에는 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ 가 $-\text{COOH}$ 로 이온교환되며, 이때 Na^+ 이온은 교환이 되며 밖으로 축출이되고 과량의 HCl이 섬유내부로 침투하게 되어 Cl의 함량이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 이와 같은 변화과정에서 고분자의 이온기가 없어지며 친수성이 보다 감소되고, 이때 Na^+ 이온과 물 분자는 함께 섬유 밖으로 축출이 되며, 이로 인하여 수축이 일어난다고 판단된다. 또한 검출된 N, Cl, Na 각각의 조성이 섬유의 내부 및 외부에 걸쳐서 전체에 비교적 균일한 분포를 가지는 것을 알 수 있는데 이는 이온들이 섬유의 표면에만 국부적으로 치환되지 않고 섬유 내부까지 골고루 치환되었음을 의미한다. 이와 같은 섬유의 구조변화 ($\text{COOH} \leftrightarrow \text{COO}^- \text{Na}^+$)에 따른 물 분자의 움직임에 대한 가설을 Figure 4에 나타내었다.

산과 염기에 의한 oxy-PAN 섬유의 표면을 ESCA를 이용하여 분석하였다. 먼저 survey-scan으로 산과 염기 처리에 의한 Na와 O의 조성비를 비교하여 보았으며 C-1s에 대한 narrow-scan을 이용하여 $-\text{COO}^-$ 의 피크를 자세히 조사하였다. Survey-scan을 이용한 원소의 조성을 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. Na의 경우 염기 처리한 시료가 산 처리한 시료보다 3배 이상 증가하였다. 이는 앞서 언급하였듯이 염기 처리 시 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ 가 형성되기 때문이다. O의 경우에는 비슷하게 나왔으나 염기 처리한 시료에서 다소 증가하였다. C-1s의 narrow-scan spectra를 이용하여 $-\text{COO}^-$ 에 해당하는 피크가 산과 염기 처리 후의 시료에서 어떻게 변화하였는지를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5 (a)의 경우 산 처리한 시료로서 290 eV로 일반적인 $-\text{COO}^-$ 의 영역에서 발견되었고, Figure 5 (b)는 염기 처리한 시료의 경우로서 291.65 eV로 산 처리한 시료보다 0.85 eV정도 높은 영역에서

발견되었다. 이는 염기 처리한 시료가 $-\text{COOH}$ 가 아닌 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ 이온결합의 구조로 되어있음을 의미한다.

Oxy-PAN 섬유의 pH의 변화에 따른 팽창/수축 변화 거동. 1 N NaOH 수용액에서 제조한 oxy-PAN 섬

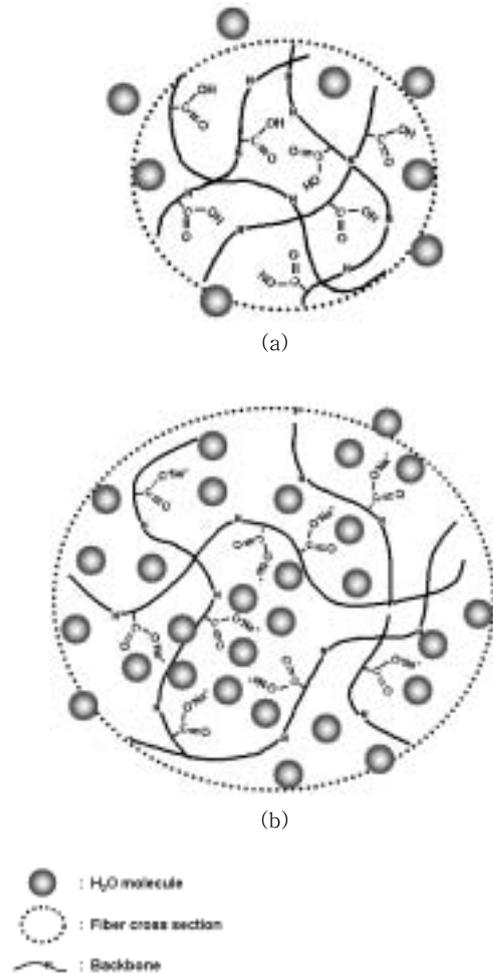


Figure 4. Expansion behavior of Oxy-PAN fiber. (a) in 1 N HCl an aqueous solution and (b) in 1 N NaOH an aqueous solution.

Table 2. Elemental Content from Survey-scan ESCA Data

	acid treatment		base treatment	
	0-1 s	Na-1 s	0-1 s	Na-1 s
peak area	15653	2267	23932	8965
atomic %	28	1.4	34.6	4.5

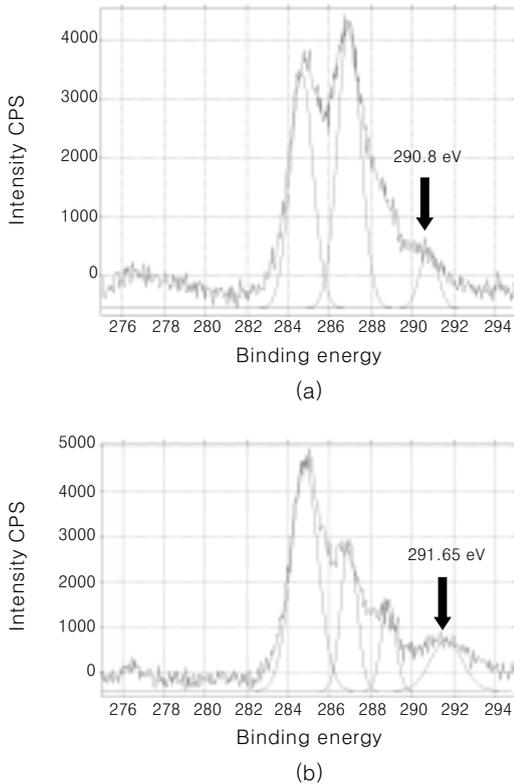


Figure 5. The narrow-scan C-1s peak of ESCA spectra. (a) Oxy-PAN fiber in 1 N HCl and (b) Oxy-PAN fiber in 1 N NaOH.

유는 pH에 따라 수분의 흡수량이 변화하게 되는데 이를 Figure 6에 나타내었다. 이것은 oxy-PAN 섬유를 먼저 1 N HCl 수용액 (pH 1)에 넣고 10분 동안 충분히 수축한 후 길이를 측정하였으며, pH 1인 수용액에 oxy-PAN 섬유를 방치한 상태에서 수용액의 pH를 조절함으로써 길이 변화를 측정하였다. pH가 증가함으로써 oxy-PAN 섬유의 길이가 일정하다가 pH 7근처에서 서서히 길이가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. pH 10근처에서 급격하게 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 수용액이 중성에서 염기로 변화하면서 oxy-PAN 섬유의 내부에 수분이 함유되기 시작하는 것으로 판단된다. 다시 pH 13.1에서 반대로 pH를 줄이면서 길이 변화를 관찰할 때에는 pH 7에서 서서히 줄어들기 시작하다가 pH 3.2에서 갑자기 oxy-PAN 섬유의 길이가 줄어드는 것을 볼 수 있다. pH 7에서 수분이 oxy-PAN 섬유의 외부로 빠

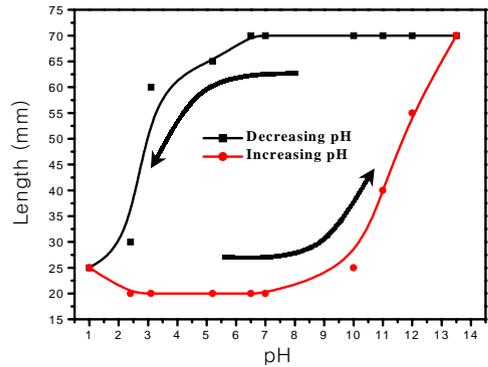


Figure 6. Length variation of oxy-PAN fiber as a function of pH.

져 나가면서 수축하기 시작하여 pH 3.2까지는 oxy-PAN 섬유의 내부에 잔존하는 Na^+ 이온에 의하여 수분이 잔존하는 것으로 판단된다. Oxy-PAN 섬유는 수용액의 환경 즉 산, 염기에 따라서 수분을 함유하는 양이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다.

각각의 pH에 따른 oxy-PAN 섬유의 수분 함량에 따른 두께 팽창 정도를 Figure 7에 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 산화된 PAN 섬유의 폭이 $20 \mu\text{m}$ 이었는데 1 N NaOH 수용액에서 가수분해된 oxy-PAN 섬유를 각각의 pH에 따른 수분 함량의 정도를 알 수 있다. 먼저 1 N NaOH 수용액에서 가수분해된 oxy-PAN 섬유를 진공 상태에서 완전 건조시켰으며 이것을 pH 1.2 용액에 10분 동안 방치한 것인데, 처음에는 수분을 흡수하므로 산화된 PAN 섬유보다 4.5배 폭이 넓어진 것을 볼 수 있으며, 이것으로 인하여 oxy-PAN 섬유가 어떠한 환경에서도 수분을 흡수한다는 것을 알 수 있다. 점점 pH가 증가할수록 수분의 함유량이 증가하여 oxy-PAN 섬유의 폭이 넓어진다. pH 1.2에서는 처음의 건조된 상태의 oxy-PAN 섬유보다 4.5배, pH 13.5에서는 9.5배 증가하는 것을 알 수 있다. Oxy-PAN 섬유가 pH 1.2에서는 폭이 $90 \mu\text{m}$ 정도이었으나, pH 12.5에서의 폭은 $190 \mu\text{m}$ 으로 산보다 염기에서 더 두꺼워진 것을 알 수 있다. 이는 앞절에서 설명한 바와 같이 PAN 섬유가 산화된 후 1 N NaOH 수용액에 의해서 가수분해되면서 $-\text{CN}$ 기가 $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 로 치환될 때 Na^+ 이온이 수분과 함께 oxy-PAN 섬유 내부로 들어가기 때문에 팽창한 것을 확인할 수 있었다. 반대의 경

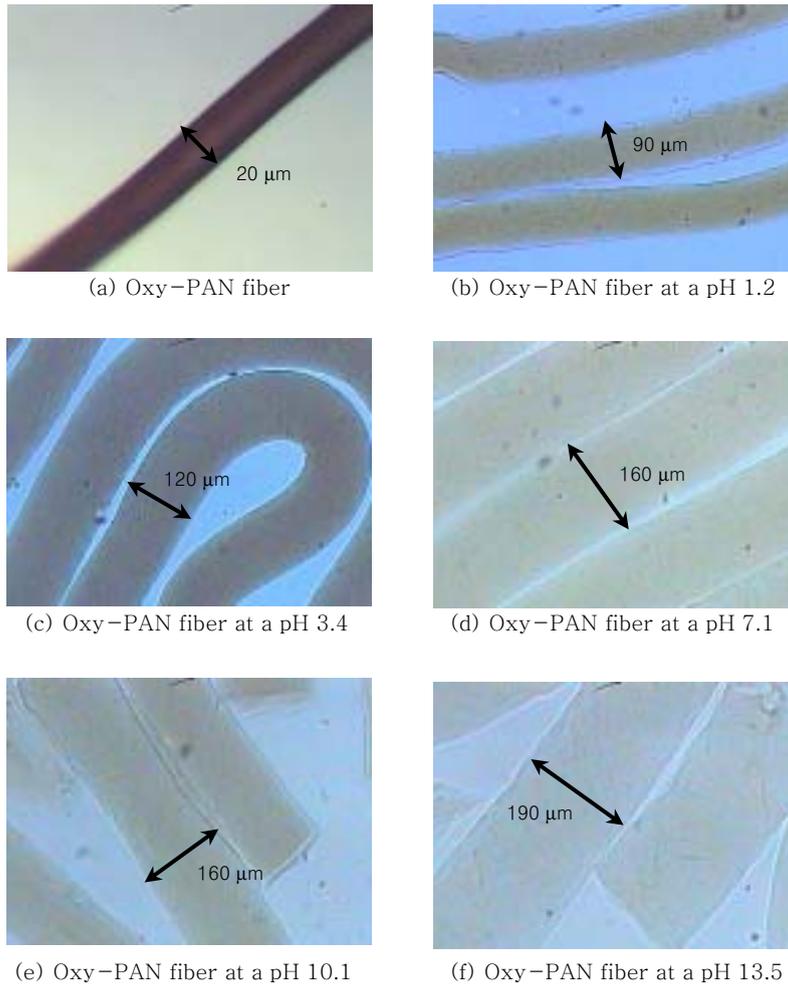


Figure 7. Optical micrographs of oxy-PAN fibers at various pH conditions.

우에는 pH가 낮아질수록 oxy-PAN 섬유 내부의 부피가 감소하는 것을 볼 수가 있는데, 이것은 Na^+ 이온이 H^+ 이온으로 치환되면서 oxy-PAN 섬유 내부의 수분과 함께 빠져나가기 때문인 것으로 판단된다.

산과 염기에 의한 Oxy-PAN 섬유의 모폴로지 특성. Oxy-PAN 섬유를 1 N HCl 수용액과 1 N NaOH 수용액에 넣은 후 건조하여 ESEM을 통해 모폴로지를 관찰하였다. Oxy-PAN 섬유는 1 N NaOH 수용액에서 $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 를 형성하게 되며, 이 때 물이 Na^+ 이온과 함께 oxy-PAN 섬유 내부로 스며들어 부피가 최대로 팽창한 상태로 된다. 이와 같은 섬유를 다시

1 N HCl 수용액에 방치 하면, $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 가 $-\text{COOH}$ 로 이온 교환하면서 물분자가 Na^+ 이온과 함께 빠져나오게 된다. 이 때 각각의 상태에서 10분간 방치한 다음 진공 상태에서 건조시킨 시편의 단면을 ESEM을 이용하여 관찰하였으며 이때의 단면을 Figure 8에 도시하였다. Figure 8 (a)는 산성용액에 있는 시편을 건조시킨 것으로서 섬유형태는 보다 축소된 형태이며 기공의 크기가 150~260 nm인 여러 개의 기공 (pore)이 관찰되었는데, 이것은 건조 시 수분이 빠져나가면서 물과의 친화력이 저하된 oxy-PAN 섬유가 자체 회합을 하면서 기공을 형성한 것으로 판단된다. 하지

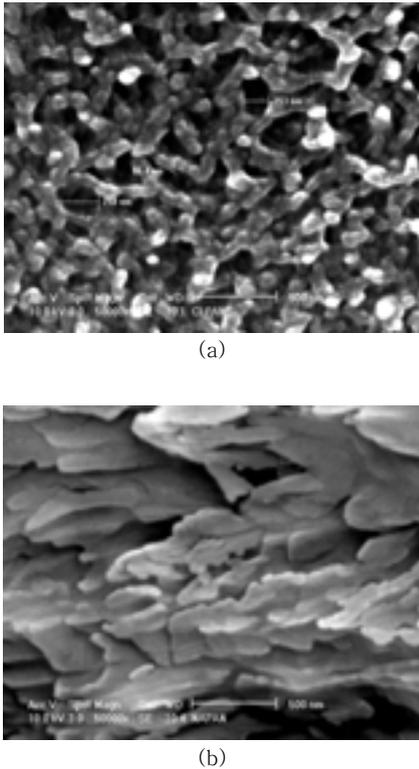


Figure 8. SEM photographs of the fracture surface of oxy-PAN fiber prepared from (a) in 1 N HCl aqueous solution and (b) in 1 N NaOH aqueous solution.

만 Figure 8 (b)의 경우는 1 N NaOH 수용액에서 건조시킨 시편으로서 oxy-PAN 섬유가 보다 확장된 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 경우에는 oxy-PAN과 수분과의 친화력이 증가하여 수분의 침투에 의하여 팽창되면서 다른 oxy-PAN 섬유의 계면과 접하게 되며, 계면과 계면 사이의 경계면이 구분되지 않는 것으로 생각되며, 이웃하는 oxy-PAN 사슬끼리의 이온 결합에 의하여 하나의 커다란 ionomer 사슬을 형성하게 되는 것으로 보여진다. 이와 같이 oxy-PAN 섬유의 산/염기성 수용액에서의 형태 차이는 염기성 수용액에서는 $\text{-COO}^-\text{Na}^+$ 이온이 수분과의 친화력이 강하여 oxy-PAN 섬유의 내부에 많은 수분을 함유하고 있으며 또한 각 성분의 경계면이 구분되지 않아 보다 확장된 영역에서의 고분자 사슬을 형성하며, 산성 수용액에서는 oxy-PAN과 수분과의 친화력이 저하되며 또한 수분의 증발로 인하여

고분자 사이의 경계면이 보다 명확히 구분이 되어 나타나는 것으로 판단된다.

결 론

1. Oxy-PAN 섬유 제조시 -CN 기의 환화 과정과 pH 변화에 따른 oxy-PAN 섬유의 양이온 교환에 따른 구조 변화를 solid state ^{13}C NMR을 이용하여 분석하였다.

2. 산도 변화에 따른 oxy-PAN 섬유의 표면 및 내부의 구조 변화를 EDS와 ESCA를 이용하여 분석하였으며, 이때 구조 변화는 섬유 내부까지 영향을 미치는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 산도 변화에 따른 oxy-PAN 섬유의 수축 및 팽창거동을 관찰하였으며, 염기성 수용액에서는 반대 이온인 Na^+ 이온이 다량의 물 분자와 함께 섬유 내부로 침투하여 부피가 팽창하였으며, 반대로, 산 수용액에서는 Na^+ 이온이 H^+ 이온으로 교환되면서 밖으로 축출될 때 물 분자와 함께 나오면서 부피가 축소됨을 관찰할 수 있었다.

4. 산/염기성 수용액에서 oxy-PAN 섬유를 방치하여 건조시킨 후의 시료의 모폴로지는 확연히 다른 것을 알 수 있었으며, 이는 수분과의 친화력의 차이인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. H. S. Lee, J. S. Park, S. M. Cho, and S. H. Cho, *J. Korea Fiber Soc.*, **29** (12), 835 (1992).
2. G. Henrici-Olive and S. Olive, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 123 (1979).
3. S. Sawant and H. Morawetz, *Macromolecules*, **17**, 2427 (1984).
4. H. B. Schreyer, N. Gebhart, K. J. Kim, and M. Shahinpoor, *Biomacromolecules*, **1**, 642 (2000).
5. T. Shiga and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2305 (1990).
6. M. Doi, M. Matsumoto and Y. Hirose, *Macromolecules*, **25**, 5504 (1992).
7. Y. Ossda, H. Okuzaki, and H. Hori, *Nature*, **355**, 242 (1992).
8. M. Shahinpoor, *Proceedings of the 1993 SPIE Conference on Smart Structure and Materials*, Albuquerque,

- NM, No. 1916, p. 40–50, SPIE, Bellingham, WA, 1993.
9. M. Hirai, T. Hirai, A. Sukumoda, H. Nemoto, Y. Amemiya, K. Kobayasi, and T. Ueki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 473 (1995).
 10. K. Bohon and S. Krause, *J. Chem. Soc., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1091 (1998).
 11. S. Umemoto, N. Okui and T. Sakai, in “Polymer Gels”, eds. by D. DeRossi, *et al.*, p. 257, Plenum Press, New York, 1991.
 12. T. Xue, M. Mckinney, and C. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 193 (1997).
 13. M. Surianarayanan, R. Vijayaraghavan, and K. Raghavan, *J. Polym. Sci.*, **36**, 2503 (1998).
 14. J. Pouchly, J. Biros, and S. Benes, *Macromol. Chem.*, **80**, 745 (1979).
 15. C. A. J. Hoeve and A. S. Tata, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1660 (1978).
 16. C. Rodehed and B. Randy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3309 (1986).
 17. G. S. Haldankar and H. G. Spencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3137 (1989).