

아크릴 섬유의 개질에 의한 자극응답성 섬유

¹윤기종·우종형

단국대학교 공과대학 섬유공학과
(2004. 1. 14. 접수/2004. 2. 5. 채택)

Responsive Fibers from Modification of Acrylic Fibers

¹Kee Jong Yoon and Jong Hyung Woo

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received January 14, 2004/Accepted February 5, 2004)

Abstract—The preparation of responsive fibers from acrylic fibers is studied. Various responsive fibers, such as fibers which change their color on exposure to light or with change in temperature, have been developed and are used commercially. However, the responsive material in these fibers are not the fiber itself but chemicals in microcapsules attached to the fibers by finishing, and few fibers exhibit responsive properties by itself. The partial hydrolysis of polyacrylonitrile fibers to obtain pH responsive fibers is presented in this paper. Partial hydrolysis was effected by control of the concentration of the sodium hydroxide used in the hydrolysis, hydrolysis temperature and time. The degree of hydrolysis was evaluated by nitrogen content of the hydrolyzed fibers and their response, change in length, to aqueous solutions of varying pH was studied by continually changing the pH. Significant changes in lengths with pH were observed and the gel transition behavior varied with the conditions of hydrolysis. The hysteresis of the length change was also studied to evaluate the possibilities of using hydrolyzed acrylic fibers as pH sensors.

Keywords : polyacrylonitrile, hydrolysis, pH, fiber shrinkage

1. 서 론

현재 자극응답 고분자에 대한 연구가 활발하여 형상기억¹⁾, 온도응답²⁾, 전기응답^{3,4)}, 압력응답⁵⁾ 등의 특성을 갖는 고분자에 대한 연구는 진행되고 있으나 자극 응답 섬유에 대한 연구는 많지 않다. 기존의 자극 응답 섬유로 분류할 수 있는 섬유 제품에는 온도에 따라 변색하는 카멜레온 섬유와 광변색 섬유가 있다. 그러나 이들은 온도 또는 빛 감응 염료를^{6,7)} encapsulation하여 섬유에 부착시킨 것이다. 또한 외부 기온에 따라 열을 흡수, 방출하는 thermally adaptive clothing의 경우도 융점이 사람의 체온

보다 약간 높은 물질을 수지가공체인 DMDHEU로 고착시킨 제품이다.⁸⁾ 시판되고 있는 축열 섬유 역시 무기 미립자를 방사 시에 첨가하여 제조한 것이다. 이와 같이 대부분 기능성이 있는 가공제를 부착시키는 것이므로 내구성에도 문제가 있을 수 있으므로 섬유 고분자 자체가 자극 응답 특성을 갖는 것이 바람직하다고 생각된다.

본 연구에서는 아크릴 섬유를 NaOH 수용액으로 부분 가수분해시켜 sodium carboxylate, carboxamide기를 도입하여 pH 응답 특성을 갖는 개질 아크릴 섬유를 만들고자 하였다. 폴리아크릴로니트릴을 NaOH로 가수분해시키면 sodium carboxylate와 carboxamide기가 생성되며, 이것이 물을 흡수할 경우 sodium carboxylate기의 해리로 팽윤이 크게 일

¹Corresponding author. Tel. : +82-2-709-2608; Fax. : +82-2-709-2893 ; e-mail : keejyoon@dankook.ac.kr

어나며 고흡수성을 지니게 된다.⁹⁾ 일반적으로 섬유가 팽윤을 하면 수축하게 되고, 가수분해된 폴리아크릴로니트릴 섬유는 가수분해 정도에 따라 팽윤 및 수축 정도가 다르게 된다. 그러나 가수분해가 진행됨에 따라 섬유의 강도 등 물리적인 특성이 크게 변한다. 그러므로 섬유의 물성을 어느 정도 유지하면서 자극 응답 특성을 부여하고자 하였다. 이에 아크릴 섬유의 가수분해 정도에 따른 pH 응답 특성을 관찰하고, 표면의 선택적 개질에 의해서도 pH 응답성이 발현될 수 있는지를 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

아크릴 섬유는 한일합섬에서 제공한 75d×36 멀티필라멘트 섬유를 사용하였다. 메틸알코올, 수산화나트륨, DMF 및 염산은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 아크릴 섬유의 가수분해

아크릴 섬유를 98℃의 1N NaOH 수용액에서 가수분해하였다. 부분 가수분해 시의 단섬유의 수축률이 낮아 pH 응답 특성을 활용하기 어려우므로 미량 시료의 분석을 위해서는 단섬유를 사용하고 pH 응답 특성의 분석에서는 여섯 가닥을 꼬아서 (30 tpi) 하나로 만든 합연사를 일정 시간 가수분해시켜 사용하였다. 가수분해한 아크릴 섬유는 증류수로 수차례 수세하였다. 가수분해 시에 많은 수축이 일어나므로 장력이 작용하지 않도록 자유로운 상태에서 가수분해 시켰다.

2.3 가수분해 시료의 FTIR 분석, N 함량 및 무게 변화

부분 가수분해된 아크릴 섬유의 개질된 상태를 알아보기 위하여 표면을 ATR분석을 하였다. 섬유 시료의 경우 산란 등으로 인하여 분석이 어려워 아크릴 섬유를 DMF에 녹여 film casting한 시료 및 이를 부분 가수분해한 시료를 사용하였다. 만들어진 PAN film은 40℃의 진공오븐에서 3일 동안 충분히 건조시켰다. 가수분해 시간, 농도, 온도에 따른 아크릴 섬유의 무게변화율과 N함량의 변화를 관찰하여 가수분해 정도를 평가 하였다. 이때 N함량은 LECO CHNS 932 분석기를 사용하여 3회 분석한 평균치를 사용하였다.

2.4 가수분해 아크릴 섬유의 pH 응답 특성

가수분해된 아크릴 섬유의 pH에 따른 길이 변화를 측정하기 위해 pH 12.5의 수산화나트륨 용액 250ml에 시료를 침지시키고 100mg 추로 최소한의 장력을 부여하고 염산을 첨가하면서 길이 변화를 측정하였다. 이때 염산을 첨가함에 따른 pH 변화를 pH측정기(inoLab level 1, WTW, Germany)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 아크릴 섬유의 부분 가수분해

폴리아크릴로니트릴의 가수분해 반응의 개요는 Scheme 1과 같으며 가수분해가 진행됨에 따라 적갈색, 주황색, 크림색으로 변한다.¹⁰⁾ 아크릴 섬유를 부분 가수분해하여 섬유의 물성을 어느 정도 유지하면서 pH 응답 특성을 부여하기 위해 다양한 조건하에서의 가수분해를 검토하였다. 부분 가수분해 아크릴 섬유의 표면에서의 가수분해 반응을 확인하기 위해 ATR 분석을 시도 하였으나 산란 등의 현상으로 분석이 어려웠다. 그러므로 섬유를 DMF에 녹여 필름 캐스팅한 시료를 사용하여 부분 가수분해 전후의 시료를 ATR 분석하였다. 용액 캐스팅한 PAN 필름을 96℃의 1N NaOH 수용액에서 60분 동안 처리하여 부분 가수분해시킨 시료는 옅은 주황색을 나타내고 있는 것으로 보아 내부까지 가수분해가 완전히 진행되지 않은 것을 알 수 있었다. Fig. 1의 ATR 자료를 보면 2250cm⁻¹의 니트릴 특성 피크가 관측되지 않았다. 또한 1667cm⁻¹ 및 1560cm⁻¹에 carboxamide 특성 피크들이 나타나고, 1600cm⁻¹과 1406cm⁻¹에서 carboxylate 피크를 확인할 수 있었다. 상기 조건으로 표면에서는 가수분해 반응이 완결되었음을 확인할 수 있었다. 즉 표면의 선택적 개질이 가능한 것을 알 수 있었다.

아크릴 섬유를 가수분해 함에 따라 무게가 감소(Fig. 2)했다. 반응을(Scheme 1) 보면 무게가 늘어나야 되지만, 무게가 감소하는 것은 아크릴 섬유가 가수분해됨에 따라 -COO 기 등과 같은 가용화 기의 형성으로 수용성이 증가하여 분자량이 낮은 일부 고분자가 물에 용출되기 때문에 무게가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 가수분해 농도나 온도가 높아짐에 따라 아크릴 섬유의 무게가 감소하였다.

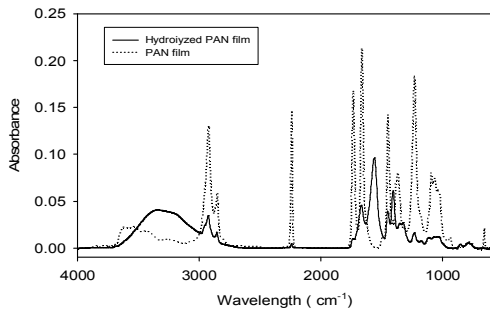


Fig. 1. ATR spectra of polyacrylonitrile(PAN) and hydrolyzed PAN.

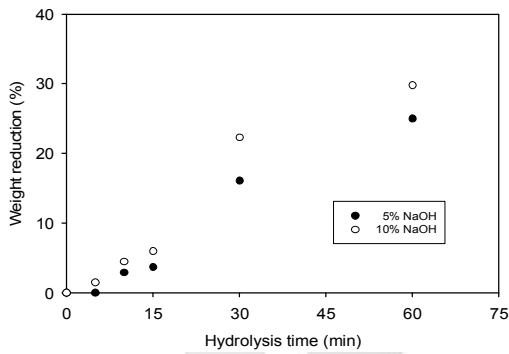
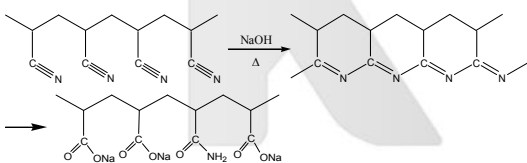


Fig. 2. Weight reduction on hydrolysis of PAN fibers in 5%NaOH and 10% NaOH at 98 °C.



Scheme 1. Schematic of the hydrolysis reaction of PAN in aqueous NaOH.

가수분해 시간, 농도 및 온도에 따른 PAN섬유의 N 함량의 변화를 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다. 알칼리 수용액의 농도(Fig. 3)가 높을수록, 처리 온도(Fig. 4)가 높을수록, 10% NaOH수용액에서의 가수분해 시간(Fig. 5)이 길수록 N 함량이 감소하였다. 특히 30분이 지나면서 N 함량이 크게 감소하였으나(Fig. 5), 60분 이상 가수분해했을 때는 gel에 가까운 형태였다. 이러한 결과를 종합적으로 볼 때 여러 가지 가수분해 조건에서 5% NaOH 농도 이상, 90 °C이상만 되면 가수분해 효과를 충분히 볼 수 있으며, 섬유의 특성을 최대한 살리면서 가수

분해하는 시간은 30분 정도가 효율적이라고 판단된다.

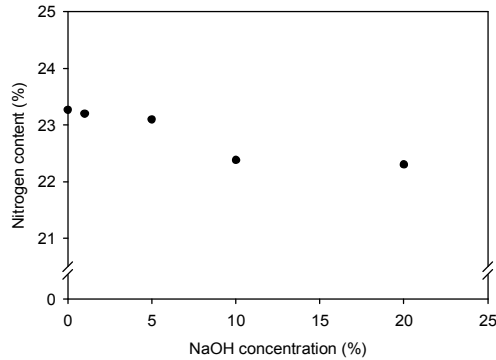


Fig. 3. Dependence of the nitrogen contents of hydrolyzed PAN on the NaOH concentration in hydrolysis(15min., 98 °C).

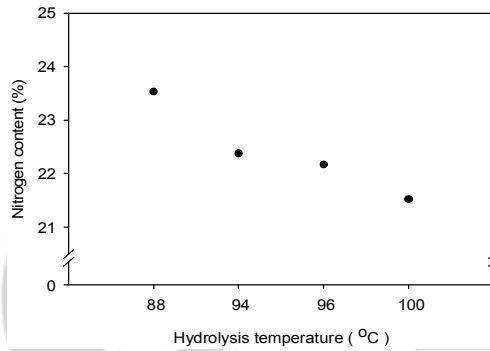


Fig. 4. Dependence of the nitrogen content of hydrolyzed PAN on the hydrolysis temperature (10% NaOH, 15min.).

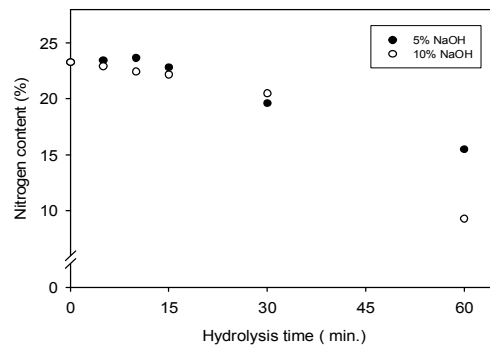


Fig. 5. Nitrogen contents of PAN partially hydrolyzed in 5% NaOH and 10% NaOH at 98 °C.

가수분해가 진행됨에 따라 해리 가능한 -COONa 기의 양이 많아지며 이에 따라 가수분해 시에 수축이 일어나게 된다. 일반적으로 물속에서 해리되는 -COONa 기를 함유하는 고분자를 물에 침지하면 흡수하면서 팽윤한다. 아크릴 섬유도 -COONa 기의 생성으로 동종 이온 간의 반발력이 생겨 팽윤하면서 섬유의 수축이 일어난다. Fig. 6에서 보면 10% NaOH로 40-120분 가수분해 할 때 20~45% 정도의 수축이 일어남을 알 수 있다.

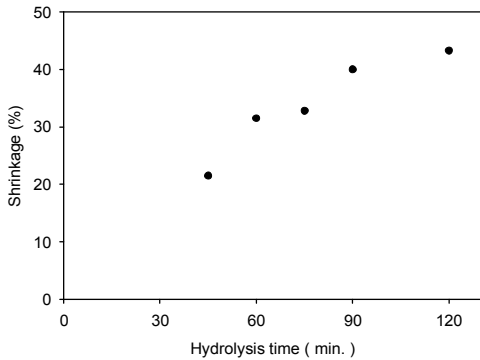


Fig. 6. Maximum shrinkage of partially hydrolyzed PAN fibers hydrolyzed to different extents.

3.2 가수분해 아크릴 섬유의 pH 응답 특성

부분 가수분해 아크릴 섬유의 수축은 가수분해 시에 생성되는 -COONa의 해리에 따른 동종 이온 간의 반발에 기인하므로 산이나 다가의 양이온 물질 첨가하면 -COO⁻ 이온의 감소로 반발력이 감소하면서 섬유의 길이가 증가한다. 가수분해 시의 수축은 흡수에 기인하므로 pH 응답에 의한 길이 변화는 일차적으로 가수분해시의 수축에 의존하며 이는 가수분해 후의 아크릴 섬유의 흡수도로 평가할 수 있다. 무장력 상태에서 10% NaOH를 사용하여 가수분해한 아크릴 섬유 다발의 흡수도는 Fig. 7을 보면 가수분해 시간이 증가함에 따라 증가하며 이에 따라 팽윤하면서 섬유의 수축이 일어난다. 팽윤됨에 따라 수축을 한 가수분해 아크릴 섬유가 pH가 감소함에 따라 길이가 늘어날 수 있는 정도는 기 수축된 정도 이하이므로 pH 응답 시에 가수분해 전의 길이로 회복된다고 가정하면 최대 80% 정도의 신장을 나타낼 수 있다. 그러나 가수분해 시에 섬유의 영구적 변형이 어느 정도 일어나므로 낮은 pH에서 -COO⁻ 기가 -COOH 기로 전

환되면서 반발력이 감소해도 일단 팽윤이 된 상태가 어느 정도 유지되어 신장률은 낮게 된다.

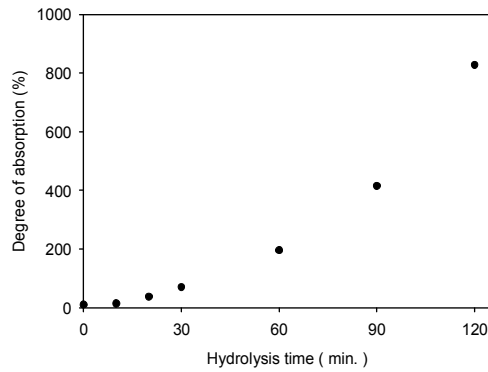


Fig. 7. Water absorbency of partially hydrolyzed PAN with hydrolysis time(1N NaOH, 98 °C).

실제 pH 응답 아크릴 섬유를 활용한다면 응답이 주로 일어나는 pH가 중요한 인자가 되리라 예상할 수 있다. 예를 들면 김치 등의 음식물의 발효 과정에서 산이 형성되므로 지나치게 발효가 일어나기 전에 감지해야 되므로 중성에 가까운 pH에서 길이 변화가 일어나야 한다. 이에 부분 가수분해 아크릴 섬유의 젤 전이, 즉 pH에 따른 길이 변화 거동을 관찰하였다. Fig. 8, 9, 10, 11은 합연사의 pH에 따른 길이 변화 거동을 보여준다. 신장 onset은 가수분해 시간이 길수록 낮은 pH에서 나타났으며, inflection point 역시 가수분해 시간이 길수록 낮은 pH에서 관찰되었다. 가수분해 시간이 길수록 섬유의 길이가 변화하는 pH범위가 확대되

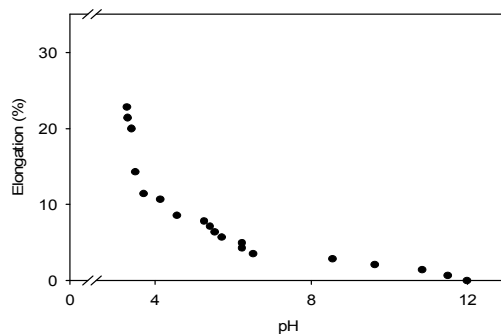


Fig. 8. Elongation of PAN fibers hydrolyzed in 1N NaOH for 45 min. at 98 °C with change in pH of the surrounding aqueous solution.

었다. 단섬유의 경우에는 수축한 원래의 길이에서 최대 7%정도 길이가 늘어났으며, 6가닥의 합연사의 경우에는 최대 34%정도 신장하였다.

한편 pH sensor 등으로 활용하기 위해서는 큰 길이 변화가 요구되는 것이 아니고 일정한 변화가 요

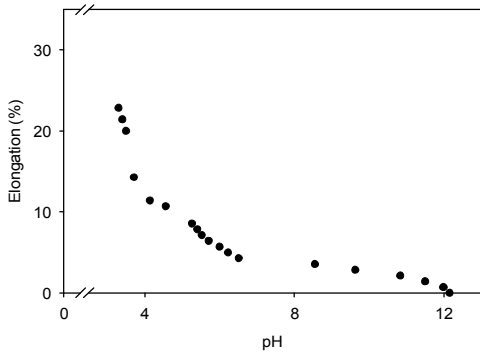


Fig. 9. Elongation of PAN fibers hydrolyzed in 1N NaOH for 60 min. at 98 °C with change in pH of the surrounding aqueous solution.

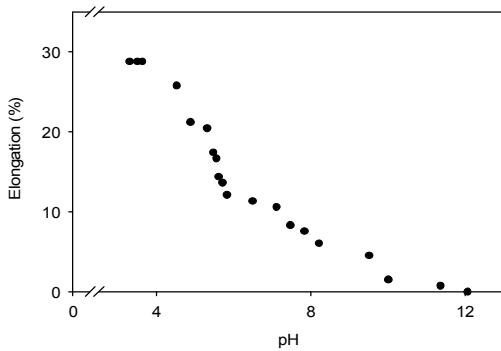


Fig. 10. Elongation of PAN fibers hydrolyzed in 1N NaOH for 75 min. at 98 °C with change in pH of the surrounding aqueous solution.

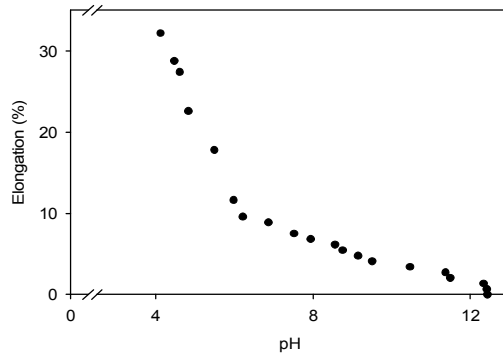


Fig. 11. Elongation of PAN fibers hydrolyzed in 1N NaOH for 90 min. at 98 °C with change in pH of the surrounding aqueous solution.

구된다. 즉, 가수분해 PAN 섬유를 자극응답 섬유로서 활용하기 위해서는 pH 변화에 따라서 지속적으로 수축 및 팽윤이 일어나야 하므로 pH 변화에 따른 수축, 팽윤거동 및 이의 hysteresis를 살펴보았다. Table 1은 가수분해된 PAN 섬유를 35% 염산수용액과 pH 12.5인 NaOH 수용액에 반복 침지 시키면서 섬유의 겉보기 신장 및 수축을 관찰한 표이다. 산과 알칼리 조건에서 길이변화를 관찰한 결과 길이 신장 및 수축을 어느 정도 유지하므로, 자극응답 섬유로서 활용할 수 있을 것이라고 판단되었다.

4. 결 론

1. 가수분해된 폴리아크릴섬유의 pH의 응답 특성을 관찰한 결과 가수분해가 오래 진행될수록 낮은 pH에서 섬유의 길이가 늘어남을 보였다. 이것은 가수분해 될수록 -COO가 증가하였기 때문에 젤 전이에 요구되는 H⁺가 많아졌음을 의미하며, 실제로 가수분해시간 증가에 따라서 산의 첨가량도 증가해야 섬유가 반응을 하였다. 가수분해 폴리아크릴로니트

Table 1. Response of hydrolyzed PAN fibers to repeated immersion in aqueous acid(pH 0.1) and alkali (pH 12)

Hydrolysis time (min)	Original shrinkage	Length variation on repeated immersion in aqueous acid and alkali					
		acid	alkali	acid	alkali	acid	alkali
45	-21.5	4.3	-2.1	2.0	-3.2	3.0	-3.2
60	-31.5	4.5	-2.2	6.7	-4.2	4.3	-3.1
75	-32.8	14.5	-10.5	7.3	-5	7.8	-6.3
90	-41.7	16.7	-8.6	8.3	-8.7	10.5	-2.9

릴 섬유에 pH sensor 로의 활용이 가능하다고 판단된다.

2. 가수분해 온도, 농도 및 시간에 따른 결과를 비교하였을 때, 30분정도 가수분해시킨 PAN 섬유가 섬유의 특성이 유지되면서 효과적이라고 생각된다.
3. 가수분해 아크릴필름을 분석해 본 결과 아크릴 섬유의 표면을 선택적으로 개질 할 수 있음이 판명 되었다.

감사의 글

이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. J. H. Yang, B. C. Chun and Y. C. Chung, J. H. Cho, Comparison of Thermal/mechanical Properties and Shape Memory Effect of Polyurethane Block-copolymers with Planar or Bent Shape of Hard Segment, *Polymer*, **44**, 3251~3258(2003).
2. S. K. Li and A. D'Emanuele, Effect of Thermal Cycling on the Properties of Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels, *Intl. J. Pharm.*, **267**, 27~34(2003).
3. R. H. Baughman, Conducting Polymer Artificial Muscles, *Synth. Met.* **78**, 339~353(1996).
4. T. F. Otero and J. M. Sansinena, Artificial Muscles Based on Conducting Polymers, *Bio-electrochemistry and Bioenergetics*. **38**, 411~414 (1995).
5. S. S. Sekhon and H. P. Singh, Ionic Conductivity of PVdF-based Polymer Gel Electrolytes, *Solid State Ionics*, **152-153**, 169~174 (2002).
6. J. H. Park and J. Y. Jaung, "Proc. Korean Textile Conference", Seoul, Vol 36(2), pp.108 (2003).
7. T. Kanbara and T. Yamamoto, Preparation and Properties of New π -conjugated Poly(quinoxaline-5,8-diyl) and Poly(2,3-diethylquinoxaline-5,8-diyl). Enhancement of Electron-accepting Properties of Poly(arylenes) by Introduction of Imine Nitrogen, *Macromolecules*, **26**, 3464~3466(1993).
8. T. L. Vigo and J. S. Bruno, Improvement of Various Properties of Fiber Surfaces Containing Crosslinked Polyethylene Glycols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 371~379(1989).
9. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p.584, Cornell University Press., Ithaca, 1953.
10. A. D. Litmanovich and N. A. Plate, Alkaline Hydrolysis of Polyacrylonitrile. On the Reaction Mechanism, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2176~2180(2000).