

〈연구논문(학술)〉

폴리아크릴로니트릴 나노섬유의 환원 및 특성 (I)

최창남¹ · 박원규 · 이웅의*

전남대학교 섬유공학과, *광주여자대학교 패션디자인학과

Properties of Reduced Polyacrylonitrile Nano Fiber (I)

Chang Nam Choi¹, Won Kyu Park and Woong Eui Lee*

Dept. of Textile Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Dept. of Fashion Design, Kwangju Women's University, Kwangju 506-713, Korea

(Received December 7, 2005/Accepted April 6, 2006)

Abstract—In order to prepare PAN nano fiber web, PAN/DMF solution was prepared and electrospun. The diameter of fiber was depended on the polymer concentration (7.5-15wt%) and the applied voltage (10-16kV). The average diameter of fiber increased with an increase of the polymer concentration and decreased with the applied voltage. At 7.5wt% concentration, many beads were found. So, we prepared a nano PAN fiber by electrospinning at concentration of 10wt% and 16kV. PAN fibers were reduced with lithium aluminium hydride and the dyeability to acid dye was checked. The reduced nano PAN fiber showed much better dyeability compared with the reduced ordinary PAN fiber. It was considered that the increase of specific surface area have an important role in dyeing with acid dye.

Keywords : PAN nano fiber, electrospinning, reduction, acid dye, adsorption

1. 서 론

여러 산업들이 발달되어 인류의 생활이 많이 편리해졌으나, 산업의 부산물로 발생하는 공해물질들 때문에 환경은 급속히 열악해져 가고 있다. 현재 전 세계는 환경문제에 대하여 관심을 점점 높이고 있으며, UR타결 이후의 무한경쟁 시대에서 선진국들이 지속적으로 주도권을 확보하기 위한 전략의 일환으로 삼고 있는 또 다른 핵심문제도 환경에 대한 것이다. 환경에 대하여 우리가 관심을 갖는 이유는 인간과 자연이 조화된 쾌적한 생활환경을 조성하여 보다 나은 생활을 위해서일 것이다. 쾌적한 환경을 조성하기 위해서는 공해물질의 발생을 원천적으로 제거하거나, 오염된 환경을 정화시키는 방법의 2가지를 생각할 수 있다¹⁾. 그러나, 산업이 고도화되어 감

에 따라 공해물질의 발생을 원천적으로 제거하는 것은 어려우며, 발생된 공해물질을 정화시키는 방법이 유리하다고 생각된다. 공해물질을 정화시키는 물질의 형태가 다양하지만, 섬유의 형태를 갖게 되면 여러 가지 면에서 장점을 가지게 된다. 즉 섬유는 비표면적이 크기 때문에 단위중량당 공해물질과 접촉할 면적이 많고, 유연하기 때문에 여러 가지 형태로 제조가 가능하다는 점을 들 수 있다. 환경과 관련하여 이용되는 섬유를 환경기능성 섬유라고 하며 악취의 제거, 자동차 배기가스의 정화, 물(폐수 및 음용수)의 정수작용 등에 사용하는 필터용 섬유를 대표적으로 들 수 있다. 현재 환경기능성 섬유로 가장 각광을 받고 있는 섬유는 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber: ACF) 이지만, 값이 저렴한 섬유를 개발하여 활성탄소섬유보다 기능이 우수한 환경기능성 섬유를 제조하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 폴리아크릴로니트릴은 탄소섬유

¹Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1772; Fax : +82-62-530-1779; e-mail: cnchoi@chonnam.ac.kr

의 전구체 및 각종 분야에 널리 적용되는 합성고분자물이다. 분자구조내에 시안기를 함유하고 있어 이를 아미도옥심화시키거나 환원시켜 다양한 기능성 소재로 활용하고 있다, 전 등²⁾은 중금속 제거용 킬레이트 수지를 제조하기 위한 일환으로 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile: PAN)을 아미도옥심(amidoxime)화 하는 방법을 제시하고 있다. 폴리아크릴로니트릴 및 시아노에틸화 셀룰로오스에 있는 시안기는 환원에 의해 친핵성 아민기로 변환시킬 수 있으며 그 치환 정도에 따라 이온교환수지, 물 정제, 기름의 정제, 산성염료에 대한 염색성 개선, 그래프팅 좌석의 부여 등 다양한 활용할 수 있다^{3,5)}.

환경기능성 섬유소재는 많은 경우에 섬유집합체의 형태로 제조되어 이용된다. 이 경우 섬유집합체의 구조에 따라 오염된 공기 및 유체와의 접촉면적, 접촉시간이 달라지게되므로 환경기능성의 효율이 달라질 것으로 생각된다. 섬유의 직경이 작은 극미세 섬유를 사용하게 되면 표면적이 크게 되므로 환경기능성의 효율이 증대될 것으로 기대된다. 극미세 섬유를 제조하는 여러 가지 방법들이 있으나 장치 및 비용의 면에서 고가인데, 최근에 저렴하게 극미세 나노섬유를 제조하는 방법으로 전기방사법^{6,9)}이 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 폴리아크릴로니트릴을 적절히 전기방사하여 나노섬유집합체의 형태로 만든 후에 환원시켜 유도체 화합물을 제조한다. 그리고, 이들의 산성염료에 대한 흡착량을 조사하여, 섬유직경이 감소함에 따른 흡착성의 변화에 대하여 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

PAN(polyacrylonitrile, $d=1.184$), 용매 DMF(dimethylformamide), 환원제(lithium aluminium hydride, $LiAlH_4$), 산성염료(Acid Red 1) 등의 시약은 Aldrich사로부터 특급시약을 구입하여 사용하였다.

2.2 전기방사

PAN을 DMF에 소량씩 첨가하여 용해시켜 7.5 - 15wt% 방사용액을 제조하였다. 이를 정량공급

주사기(syringe pump)에 넣고 방사구에 양극(+), 집속체에 음극(-)을 접속시켜, 인가전압을 변경시키면서 방사하였다. 방사침(needle)은 직경이 22G(0.406mm)인 것을 사용하였고, 전극간 거리(tip to collector distance, TCD)는 예비실험 결과 방사성이 가장 양호한 13cm로, 방사유속은 1 ml/h로 고정하여 방사하였다.

2.3 환원

적정량의 환원제를 500ml 테트라히드로푸란에 용해시킨 용액에 0.5g PAN 일반섬유 또는 나노섬유를 넣고, 환류시키면서 소정시간 동안 반응시켰다^{10,11)}. 반응 후 온도를 내려 0℃로 하고 증류수를 첨가하여 잔존 환원제를 분해시키고 5N HCl을 가하여 수세하고, 다시 증류수와 0.1N NaOH 용액으로 용액이 중성이 될 때까지 수세하고 건조하였다.

2.4 산성염료에 대한 흡착성

0.02g/l 산성염료(Acid Red 1) 염액 50ml에 시료를 0.2g 첨가하고 pH6.0에서 다음의 조건으로 적외선염색기에서 염색 처리하였다. 즉, 40℃에서 30분에 걸쳐 100℃까지 승온시키고, 30분간 처리한 후 자연 냉각하였다. 염색 후 잔액의 농도를 자외선분광광도계로 측정하여 흡착량을 결정하였다.

2.5 섬유의 직경분포

전기방사하여 제조한 PAN 나노섬유의 주사전자현미경 사진에서 섬유의 직경을 육안으로 판별하여 일정 군내의 직경을 가진 나노섬유의 갯수를 합하여 직경 분포를 측정하였다.

2.6 제측정

2.6.1 적외선분광분석

시료를 진공건조한 후에 KBr과 잘 혼합하여 원판 상으로 제조한 후 Nicolet 520 FT-IR Spectrophotometer(U.S.A)를 사용하여 분석하였다.

2.6.2 주사전자현미경 관찰

전기방사된 나노섬유의 직경과 표면 형태를 주사전자현미경(JSM-5400, JEOL)을 사용하여 시료에 백금을 진공증착한 후 5,000배로 확대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기방사에 의한 PAN나노섬유 웹의 제조

전기방사를 할 때 고분자 용액은 증력과 표면장력 사이에 평형을 이루면서 반구형으로 방울을 형성하며 모세관 끝에 매달려 있게 된다. 전기장이 가해지면 반구형 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기와 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘이 발생한다. 그 결과 모세관 끝에 매달려 있는 반구형 표면은 테일러 콘(Taylor cone)이라고 알려진 원추형 모양으로 늘어나게 되고, 어떤 임계 전기장세기에서 반발 정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 제트(Jet)가 테일러 콘 끝에서 방출된다. 이 제트는 용액의 점도가 낮을 경우에는 표면장력 때문에 미세 방울로 붕괴된다. 그러나, 용액의 점도가 높을 경우 Jet는 붕괴되지 않고 집전판을 향하여 공기 중을 날아가면서 용매가 증발하게 되고 집전판에는 하전된 고분자 연속상 섬유가 쌓이게 된다⁷⁾. PAN/DMF용액의 농도가 7.5, 10, 12.5, 15wt%에서 전기방사된 PAN나노섬유의 주사전자현미경 사진을 Figure 1에 나타내었다.

방사조건으로 전압은 13kV, TCD는 13cm이며 용액의 공급 속도는 1ml/h로 하였다. 농도가 7.5wt%에서 15wt%로 증가할수록 섬유의 직경은 250nm에서 900nm로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 고분자 용액의 농도가 증가하면 용액내에서 고분자간 응집력이 증가하게 되고 따라서 전기장 내에서 벤딩(bending)과 스플리팅(splitting)이 어렵게 되기 때문에 섬유의 직경이 커진 것으로 생각 된다^{8,9)}. 고분자 용액의 농도가 낮은 7.5wt%에서 섬유의 직경이 가장 작게 나타나고 있으나, 다량의 비드가 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 전술한 바와 같이 용액의 농도가 낮은 경우에는 점도에 비해 상대적으로 용액의 표면장력이 크기 때문에 제트가 섬유상으로 형성되지 못하고 비드 모양의 구조로 형성되는 것으로 보여 진다. 인가전압에 따르는 섬유의 평균직경의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 같은 농도에서 인가전압을 증가시킬수록 섬유의 직경이 작아지는 것을 알 수 있으며, 이는 전압이 증가함에 따라 스플리팅, 휘핑 불안정성(whipping instability), 벤딩, 연신(stretching)이 증가하기 때문에 섬유직경이 감소하는 것으로 생각되었다.

한편 고분자 용액 농도와 인가전압에 따른 섬유직경의 분포를 Figure 3에 나타내었다. 7.5wt%로 하여 방사한 섬유의 직경은 인가전압에 관계없이 약 250nm 수준으로 비교적 분포가 균일하였다.

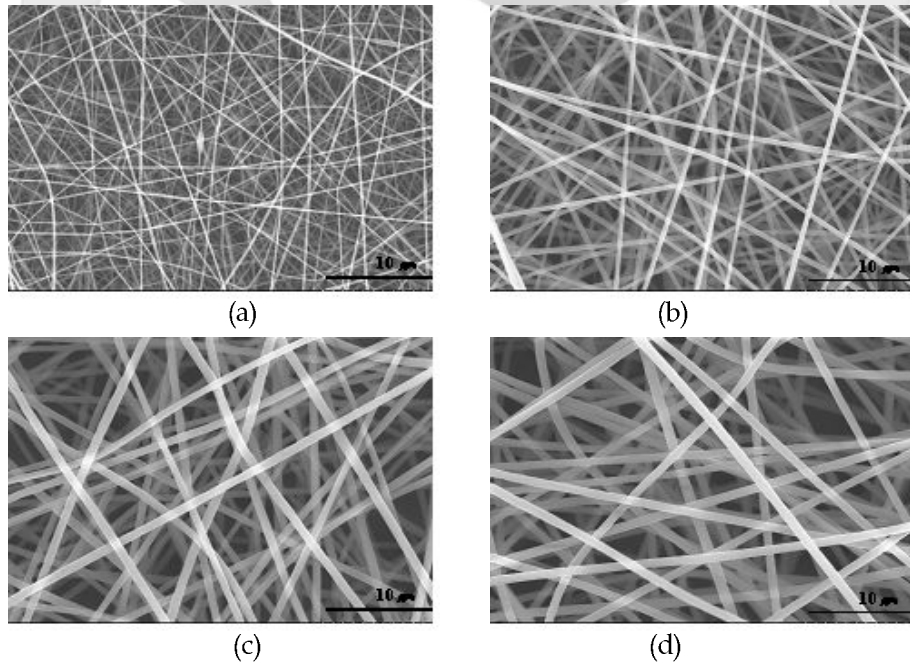


Fig. 1. SEM microphotographs($\times 5,000$) of PAN nano fiber web prepared at various concentration. (a) 7.5wt%, (b) 10wt%, (c) 12.5wt%, (d) 15wt%

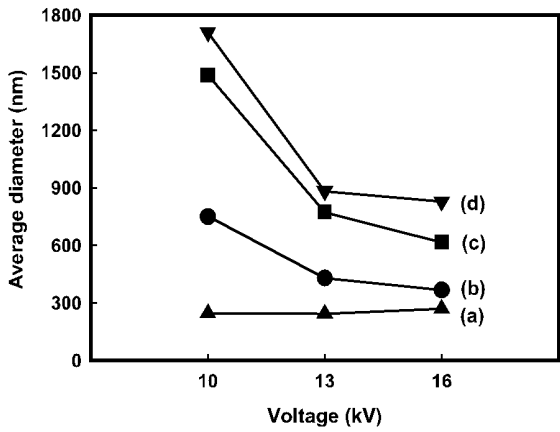
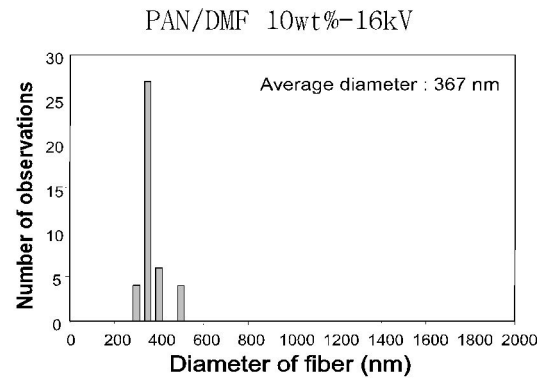
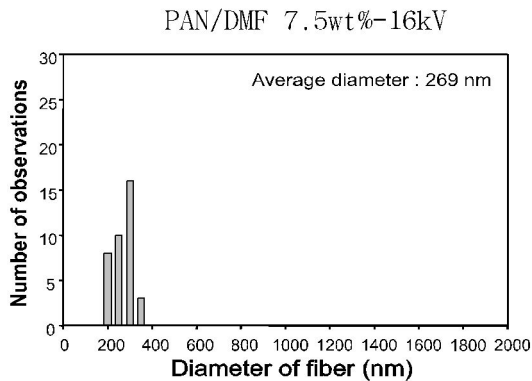
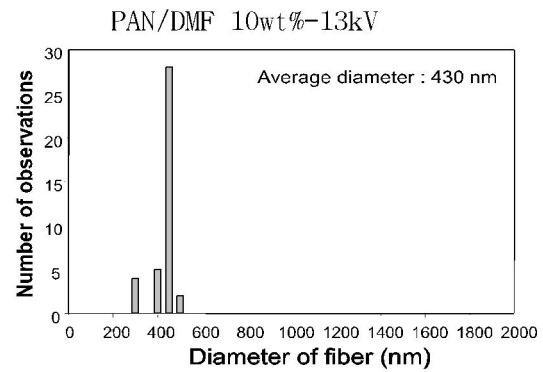
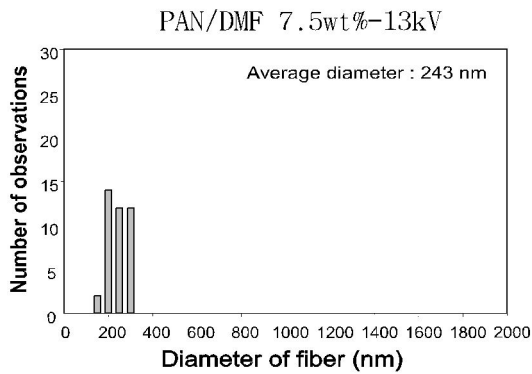
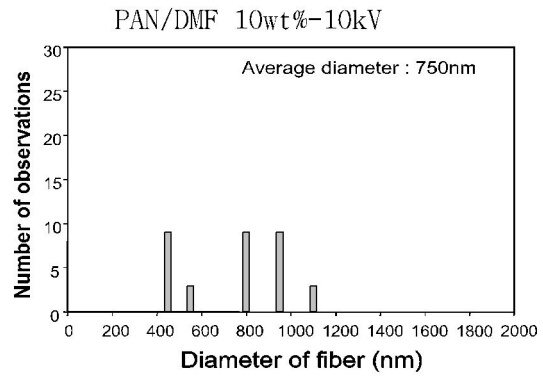
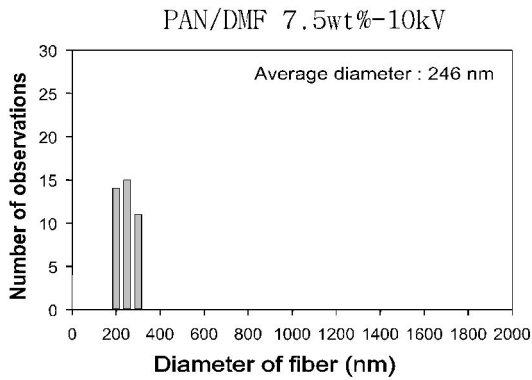


Fig. 2. Diameter dependences on the applied voltage of PAN nano fiber web prepared at various concentrations. (a) 7.5wt%, (b) 10wt%, (c) 12.54wt%, (d) 15wt%

10wt%에서는 인가전압이 낮은 10kV에서 섬유 직경의 분포가 0.4~1.1 μm 로 넓게 나타났으며 13kV 이상의 높은 인가전압에서는 섬유 직경 분포가 좁게 나타났다. 12.5wt%와 15wt%의 농도에서도 인가전압이 낮은 10kV에서 섬유 직경 분포가 각각 0.8~2.0 μm , 1.2~2.0 μm 수준으로 넓었지만, 인가전압이 높아지면 섬유의 직경분포는 좁게 나타났다. 이로부터 인가전압이 높아질수록 안정적으로 나노섬유가 제조되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 고분자 용액 농도 10wt%, 인가전압 16kV에서 전기방사할 때, 평균 섬유직경이 367nm로써 비교적 적고, 섬유직경 분포가 적게 안정적으로 나노섬유를 제조할 수 있었으므로 이 조건에서 방사한 나노섬유를 환원 처리하였다.



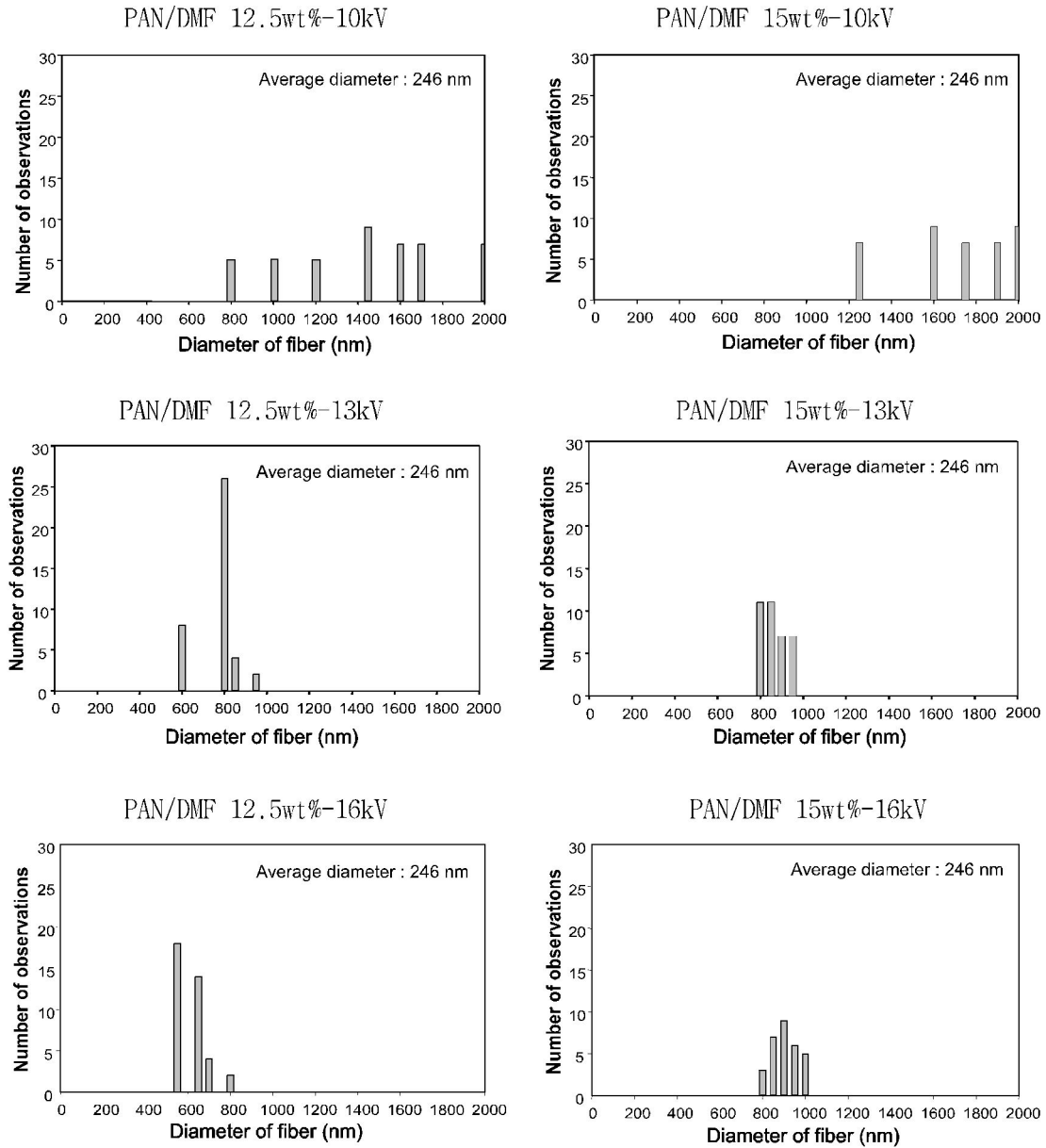


Fig. 3. Diameter distribution of PAN nano fiber web electrospun at various concentration and applied voltage.

3.2 나노섬유에의 산성염료 흡착성

제조한 나노섬유 및 시판 PAN섬유를 실험 2.3의 방법으로 환원시켰다. 이들 환원된 섬유를 산성염료 용액으로 처리한 후 잔류 농도로부터 흡착량을 계산하여, 산성염료에 대한 흡착성을 비교해 보았다. Figure 4는 환원시간을 5시간으로 일정하게 하고, 환원제의 양을 변화시키면서 처리한 나노섬유 및 시판 PAN섬유의 흡착량 변화 곡선이다. 환원제 처리시에 환원제의 양이 많아질수록 염착성이 우수하며, 나노섬유의 경우가 시판되는 PAN 섬유에 비

하여 흡착성이 크게 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 환원제에 의해 PAN의 시안기가 환원되어 산성염료와 친화성이 좋은 아민기로 변환되었기 때문으로 생각되었다. 이를 확인하기 위하여 환원 처리된 PAN을 적외선분광분석하였으며, 이를 Figure 5에 나타내었다. Figure를 보면 시안기에 기인한 2240cm^{-1} 의 흡수대가 보이고 이 흡수대가 미환원시료에서는 크게 나타나고 있으나, 환원시료에서는 2240cm^{-1} 흡수대의 크기가 크게 줄어들었고, 또한 3200cm^{-1} 부근에서는 제1급 아민에 기인한 흡수대가 새로 생성되어 나타났다. 이와 같은

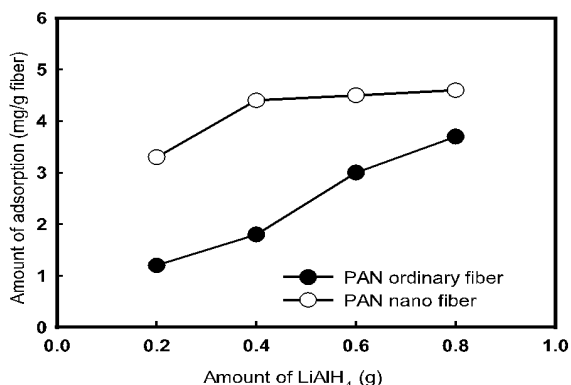


Fig. 4. Acid Red 1 adsorption by reduced PAN fiber according to the amount of LiAlH₄.

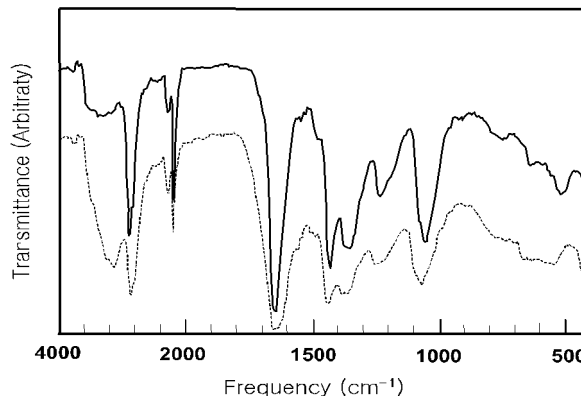


Fig. 5. FT-IR spectra of PAN nano fiber. (—) : before reduction, (---) : after reduction

결과로부터 환원제 처리에 의해 시안기가 아민기로 변환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 흡착성의 증가가 환원제의 양을 적게 하여 처리하였을 때는 일반섬유와 나노섬유 사이에 크게 나타나지만 (0.2g LiAlH₄을 사용하여 처리했을 때는 나노섬유의 경우가 일반 PAN섬유의 경우에 비해 약 270% 정도 흡착량이 증가함), 환원제의 양이 많아질수록 그 폭은 줄어들었다(0.8g LiAlH₄을 사용하여 처리했을 때는 나노섬유의 경우가 일반 PAN섬유의 경우에 비해 약 120% 정도 흡착량이 증가함). 이는 나노섬유의 경우에는 섬유의 직경이 적으므로 비표면적이 크고 환원제와 접촉하여 시안기가 아민기로 변환될 기회가 많아 흡착량이 크게 증가하는데, 환원제의 양이 많아질수록 포화상태가 되므로 일반섬유와의 격차가 줄어드는 것으로 생각되었다.

Figure 6은 환원제의 양을 0.8g으로 고정하고, 환원시간을 변화시키면서 처리한 나노섬유 및 시판 PAN섬유의 흡착량 변화 곡선이다. 예상하는 바와 같이 환원시간이 길어질수록 흡착량이 증가하였으며, 나노섬유의 경우에 일반섬유의 경우보다 훨씬 흡착성이 증가한 것을 알 수 있었다. 나노섬유의 경우에는 4시간 정도 처리하면 포화흡착에 도달할 수 있을 정도로 충분히 환원되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

PAN을 DMF에 용해한 용액을 전기방사할 때 용액의 농도가 10%이상에서 비드가 없는 나노섬유의 제조가 가능하였으며, 용액농도가 감소할수록 인가전압이 증가할수록 섬유의 직경이

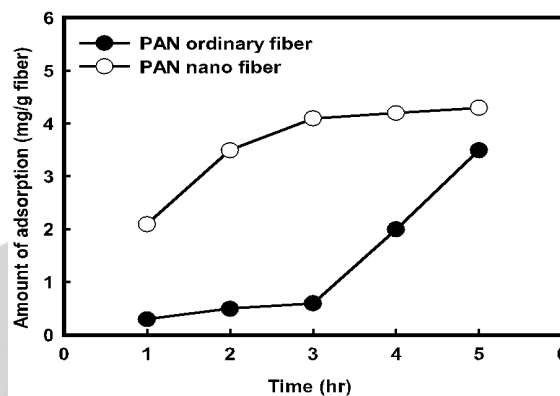


Fig. 6. Acid Red 1 adsorption by reduced PAN fiber according to the reducing time.

감소하였다. 또한 인가전압이 증가할수록 섬유 직경 분포가 좁게 되었다. PAN섬유를 환원시키면 시안기가 환원되어 아민기를 생성하며, PAN 나노섬유의 경우에 산성염료에 대한 흡착성이 크게 증가하였다. 이는 섬유 직경이 감소함에 따라 비표면적이 증가하여, 환원에 의해 산성염료 염착좌석이 많이 형성된 데 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 전남대학교 학술연구비 지원으로 연구되었음

참고문헌

1. 박종래, 강석주, 윤창훈, "환경기능성 첨단 신소재 활성탄소섬유", 고분자과학과 기술, 7, 130(1996).
2. D. W. Jeon and J. S. Hong, A Basic Study on the Synthesis of Amidoxime Type Chelate

- Resin (III), *J. Korean Fiber Soc.*, **28(3)**, 35 (1991)
3. W. H. Daly and A. Munir, Aminopropylcellulose, synthesis and derivatization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 975 (1984).
 4. C. I. Simionescu and S. Dumitriu, Grafting of Cellulose and Derivatives by means of Diazonium Salts, *J. Polym. Sci., Part C*, **37**, 187(1972).
 5. H. T. Cho, J. D. Lee, J. J. Cho, and N. S. Kim, "Cationization of Cellulose and Its Applications (I)", *J. Korean Fiber Soc.*, **25(6)**, 51 (1988)
 6. J. S. Kim and D. H. Reneker, Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers, *Polymer Composites*, **20**, 124(1999).
 7. J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. B. Tan, The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, **42**, 261 (2001).
 8. D. H. Reneker, A. L. Yarine, H. Fong, S. Koombhongse, Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jet of Polymer Solutions in Electrospinning, *J. Applied Physics*, **87(9)**, 4531(2000).
 9. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A. review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Sci. and Tech.*, **63**, 2223(2003).
 10. R. F. Nystrom, Reduction of Organic Compounds by Mixed Hydrides. I. Nitriles, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2544(1955).
 11. R. F. Nystrom and W.G. Brown, Reduction of Organic Compounds by Lithium Aluminium Hydride. III. Halides, Quinones, Miscellaneous Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3738(1948).