

제올라이트를 함유한 부분활성화된 PAN 복합체 섬유의 제조에 관한 연구

황덕근 · 정경택 · 설용건[†] · 이화섭* · 문제권** · 오원진**

연세대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 섬유고분자연구실

**한국원자력연구소

(1997년 5월 30일 접수, 1998년 8월 12일 채택)

A Study on the Preparation of Partially Activated PAN Composite Fiber Containing Zeolite Particles

Duk Kun Hwang, Kyung Taek Jung, Yong Gun Shul[†], Wha Sub Lee*,
Jei Kwon Moon** and Won Zin Oh**

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University

*Textile Polymer Lab., KIST

**Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, Korea

(Received 30 May 1997; accepted 12 August 1998)

요 약

아크릴로니트릴모노머를 전구체로하여 제올라이트를 함유한 부분활성화 PAN 복합체 섬유를 제조하였다. 중량평균 분자량 630,000이고, 다분산지수가 1.30인 방사 dope를 건습식 방사법(dry-jet wet spinning technique)으로 방사하였다. 제올라이트를 함유한 35-40 μm 두께의 PAN섬유는 건습열 연신과정을 통해 배향도가 증가되었다, 같은 조건에서 얻어진 PAN섬유에 비하여 제올라이트를 함유한 PAN 복합체 섬유는 89 %의 인장강도를 나타내었다. 고리화와 부분활성화 상태는 적외선분광 분석법과 X선회절 분석법을 이용하여 확인하였다. PAN 섬유의 부분활성화 이후에도 제올라이트의 함유에 따른 특성 피이크를 X선회절 분석법을 이용하여 확인할 수 있었다. 제올라이트를 함유한 PAN 복합체 섬유는 새로운 유기 복합 흡착제로 사용을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract— Partially activated polyacrylonitrile(PAN) composite fiber containing zeolite particle was prepared by using acrylonitrile(AN) as a precursor. Weight average molecular weight(Mw) and polydispersity index of spinning dope was 630,000 and 1.30 respectively. Dry-jet wet spinning technique was used for making PAN composite fiber. During the dry-jet wet spinning process, PAN composite fiber of 35-45 μm in diameter shows increased orientation. Initial elastic modulus of PAN composite fiber containing zeolite particles was 89 % of PAN fiber at the same experimental condition. The cyclization and activated state of PAN fiber were confirmed by Fourier transform infrared(FT-IR) spectroscopy and X-ray diffraction(XRD). After the activation process, characteristic peaks of PAN composite fiber could be observed due to the incorporation of zeolite particles from XRD. Partially activated PAN composite fiber containing zeolite particles is expected to use as an organic-inorganic composite absorbent.

Key words : PAN(polyacrylonitrile), Zeolite, Composite Fiber, Dry-Jet Wet Spinning Technique, Activation

1. 서 론

최근 산업의 발달로 인하여 필연적으로 발생하고 있는 환경문제는 자연의 자정 능력에 테두리에서 벗어나 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 특히, 도시 하수에 포함되어 배출되는 오염 물질, 방사능 오염 물질, 그리고 도금 산업체의 폐수나 지하수에 섞여 있는 중금속 이온들은 직접적인 문제를 일으키고 있으며, 이의 처리를 놓고 심각하게

고심하고 있다. 이러한 오염 물질의 제거를 위한 기술 중 흡착제를 이용한 효과적인 처리방법에 대한 연구는 미진한 상태이지만, 최근 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)와 제올라이트를 이용한 연구가 진행되고 있다[1]. 활성탄소섬유는 폐놀수지, polyacrylonitrile(PAN), 셀룰로오즈, 펄치 등으로부터 합성한 유기섬유를 탄화하고 산화성가스로 부분활성화하여 만드는데 입상이나 분말활성탄에 비하여 독특한 특성을 가지고 있다. 특히 매우 가늘은 섬유상(7-15 μm)에 발달된 미세기공($<10 \text{ \AA}$)들이 표면에 노출되어 있어 기상 및 액상 흡착에 있어서 대단히 신속한 흡착속도를 나타내고 있다. 기본 형태

[†]E-mail : inorgcat@bubble.yonsei.ac.kr

가 섬유이기 때문에 직포, 부직포, 종이 등의 형태가 가능하고 취급이 용이할 뿐만 아니라 기상 흡착의 경우 낮은 흡착열로 인하여 저온에서도 탈착이 용이하여 재생성이 뛰어나다. 뿐만 아니라, 활성탄 소섬유는 섬유로서의 특성을 그대로 보유하고 있어 얇고 가벼우면서도 투과저항이 적고 내열성인 특수천을 제조할 수도 있어 방독면, 방화복, 부직포나 특수 종이의 형태로 악취제거나, NO_x, SO_x 등 기상 오염 물질의 제거에 응용되고 있다[2, 3]. 활성탄이나 활성탄소에 비하여 가격이 높다는 단점이 있지만, 비표면적이 월등히 크고 흡착속도가 우수하고 여러 차례의 재사용이 가능하므로 이를 만회할 수 있다고 알려져 있다. 또한, 활성탄소섬유의 넓은 비표면적은 금속 침착을 통하여 고성능 촉매제로 쓰일 수 있으며, 작고 균일한 미세공은 최근에 각광을 받고 있는 연료 전지의 핵심인 기체확산 전극에 꼭 필요한 구조이므로 에너지 절약형 무공해 전지의 개발에도 깊이 관여하는 등 그 응용이 급속도로 넓어질 것으로 전망된다. ACF의 전구체로 사용되는 PAN, 셀룰로오스, 페놀, 펄프 중에서 PAN은 용매에 대한 흡수성질이 우수하고, 다공성을 높일 수 있으며, 우수한 기계적 물성과 뛰어난 형상 변화를 가진 섬유로 제조할 수 있고 무기물과의 접착성이 있으며, 화학적 안정성을 가지고 있다고 알려져 있다[4, 5].

제올라이트는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 산소(O), 양이온(Mn⁺) 그리고 물분자(H₂O)로 구성되어 있는 결정질 광물을 의미하는 것으로, 일반적인 실험식은 $M_x[(AlO_4)_x \cdot (SiO_4)_y] \cdot nH_2O$ 로 $[AlO_4]^-$ 와 $[SiO_4]^-$ 단위체들이 산소를 공유하면서 화학적으로 연결되어 3차원적인 구조를 갖고 있어서 결정성 규산알루미늄(alumino-silicate)으로 불리기도 한다. 제올라이트는 매우 균일하고 미세한 기공을 지니고 있어 촉매, 흡착제, 이온교환재, 그리고 탈수제 등 광범위하게 이용되고 있다[6]. 이러한 제올라이트의 사용은 대부분 분말상이나 펠렛(pellet) 형태로 국한되어 있다. 하지만 효과적인 흡착제로의 활용을 위해서는 섬유상의 제올라이트가 최적이지만 아직까지 보고된 바는 없다. 단지 항균섬유의 사용을 위하여 제올라이트를 함유한 polyaniline 섬유의 합성에 관한 특허가 보고되어 있다[7]. 이외에도 제올라이트의 성형성을 증대시키기 위하여 합성된 mullite 섬유 표면에서 화학처리한 후 제올라이트 입자들을 성장시키는 방법이 보고되어 있지만, 제올라이트와 PAN의 특성을 활용하기 위한 제올라이트를 함유한 PAN 복합체 섬유에 관한 연구는 전무한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 흡착제로의 적절한 사용을 위하여 유기물질로 Polyacrylonitrile(PAN)을 사용하고, 무기물질로 제올라이트(4A, Na-Y)를 이용하여, 무기 복합체인 제올라이트를 함유한 부분활성화 PAN 복합체 섬유 제조를 시도하고 부분활성화시킨 후 물성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. PAN 복합체 섬유의 합성

제올라이트를 함유한 PAN 섬유의 합성방법은 Fig. 1에 나타내었다. 용매는 dimethylsulfoxide(DMSO, Junsei Chemical)을 사용하였고, 모노머는 중합금지제(monomethyl ether hydroquinone, MEHQ)가 0.004% 들어 있는 acrylonitrile(AN, Yakuri Pure Chemical)을 사용하였다. 공중합제로 이타코닉산(Intaonic acid, Sigma Aldrich)을 사용하였고, 개시제는 2,2'-azobis isobutyronitrile(AIBN, 동경화성)을 사용하였다. 무기물질로는 제올라이트(4A형, Na-Y형, P.Q)를 사용하였다. DMSO는 4A 제올라이트에 일주일 건조시킨 후 76 °C, 30 mHg에서 1 ml/min씩 감압증류하여 사용하였고, AN은 질소 분위기에서 상온증류하여 4 °C에 보관하여 사용하였다. 이타코닉산과 AIBN은 무수메탄올에 수세후 걸러서 0 °C에서 재결정을 3회 반복하여 사용

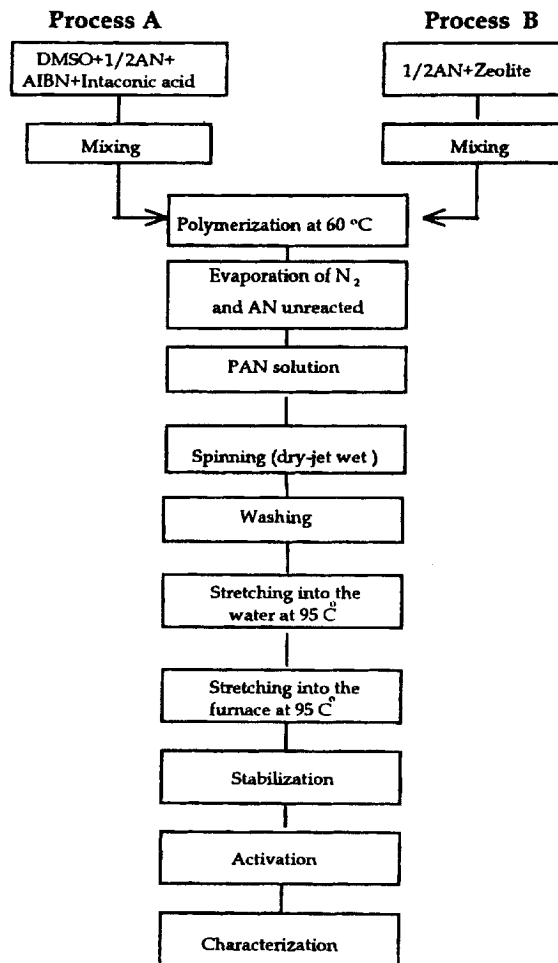


Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of partially activated PAN composite fiber containing zeolite particle.

하였다. 사용한 제올라이트는 제올라이트 트랩을 거친 산소분위기에서 400 °C, 100 ml/min의 유량으로 8시간 열처리 후 진공으로 4시간 동안 탈수하여 사용하였다.

중합은 Fig. 1의 Process A에서 보듯이 우선 용매인 DMSO를 2-3 °C를 유지하면서, 이타코닉산, AIBN, 그리고 1/2AN을 각각 30분간 100 rpm으로 교반시켰다. 이타코닉산을 사용한 경우 Homo-PAN과의 구분을 위하여 P(AN+IT)로 나타내었다. Process B는 제올라이트를 함유한 PAN섬유 합성을 위한 공정으로 나머지 AN에 제올라이트를 넣고, 초음파 파쇄기로 30분간 파쇄한 후, Process A의 반응물과 섞어 600 rpm으로 교반하였다. 각각의 반응물 투입을 마치면, 1 °C/min로 60 °C까지 승온시킨 후 질소분위기에서 100 rpm으로 고정하여 150분에서 180분간 용액중합을 행하였다. 이때 사용한 용매와 모노머의 조성은 100/30(wt/wt)으로 고정하였고, 제올라이트의 반응량은 모노머의 10 wt%를 투입하였다. 이때 4A제올라이트를 사용한 PAN섬유의 경우에는 PAZIF, Na-Y제올라이트를 사용한 경우에는 PYZIF로 명기하였다.

제올라이트는 입자크기를 최소화하기 위해서 모노머인 AN에서 30 mA/sec의 세기로 초음파 파쇄기(Ultrasonics, Brason)를 이용해 제올라이트의 입자크기를 최소화하였고, 이때 AN이 승온되는 것을 막기 위해서 얼음조를 사용하였다. 반응 후 미반응한 모노머와 질소를 제거하기 위해서 진공상태에서 3시간 탈포하고, 상온에서 48시간 지난 후에 방사 dope로 사용하였다. 이 방사 dope를 Fig. 2에서와 같

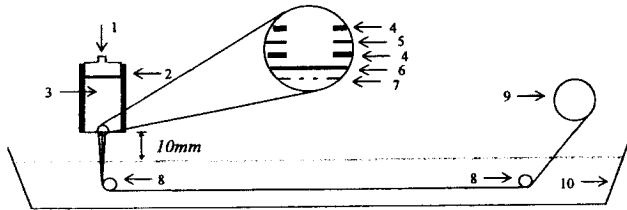


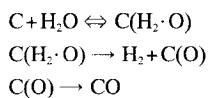
Fig. 2. Schematic diagram of dry-jet wet spinning process.

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1. N ₂ gas | 6. Micro sieve |
| 2. Heating band | 7. Three hole nozzle |
| 3. Spinning dope | 8. Roller |
| 4. Teflon sheet | 9. Winder |
| 5. SUS plate | 10. Coagulation bath |

이 건습열연신법(dry-jet wet spinning technique)으로 방사하였다[2]. 방사장치에의 노즐은 0.2 mm의 3개의 구멍을 가진 노즐을 사용하였으며, 70 °C에서 거르는 단계를 거쳐 70 psi의 질소 압력으로 응집조에 수직으로 방사하였다. 응집조의 온도 및 비용매의 종류는 섬유의 물성에 큰 영향을 미치는데 응집속도가 너무 빠르면 섬유 생성이 불균질하게 된다. 따라서 응집속도 조절을 통한 균일한 섬유 생산을 위해서 용매와 비용매의 조성을 DMSO와 H₂O가 50/50(wt/wt)가 되도록 맞추었으며, 토출된 섬유는 10 mm의 공기층을 통과한 후 12-15 °C의 응고조로 방사하였다. 응고조로 들어간 섬유는 20 m/min의 속도로 방사되어 로빈에 감아서, 종류수로 48시간 이상 세척하였다. 중합시간에 따른 점도변화는 점도측정기(Viscometer, Hake)를 사용해 측정하였고, 제조된 섬유의 분자량 분포는 GPC(Gel permeation chromatography, Waters)를 사용해 측정하였다. 이동상 용매는 N,N-Dimethyl formamide(DMF, Tedia)를 사용하였고, 컬럼은 Styragel HT6E-5E-3을 연결하여 80 °C에서 측정하였다. 초음파 파쇄기에 의해 입자크기가 조절된 제올라이트와 중합 후 방사 dope의 제올라이트 입자크기 변화는 광산란법(Dynamic light scattering, Brookhaven)에 의해 확인하였다.

2-2. 연신과 안정화 섬유의 제조

연신단계는 95 °C의 증류수에서 5배 연신을 하는 열수연신과 185 °C의 로에서 2배의 건열연신을 행하였다. 얻어진 섬유는 30 ml/min의 공기를 흘려주면서 5 °C/min씩 승온시켜 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, Polymer Laboratory)로 열량변화를 측정하였으며, 시차주사열량계 결과를 토대로 공기 중에서 210 °C에서 30분간 준안정화시킨 후에 275 °C에서 60분간 열처리하여 안정화하였으며, 430 °C에서 120분간 수증기를 포함한 질소 분위기로 부분활성화 섬유를 제조하였다. 수증기에 의한 부분활성화는 섬유에 기공이 형성되는 과정으로 아래와 같이 나타낼 수 있다.



얻어진 섬유는 적외선흡수분광(FT-IR, Mattson) 분석과 X선회절(X-ray diffraction, Rikaku) 분석으로 고리화와 부분활성화정도를 확인했으며, 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, Jeol)으로 섬유의 단면과 표면의 형태학적 특징을 관찰하였다. 섬유의 기계적 물성을 확인하기 위해서 인스트론(Instruments LR10K, Lloyd)을 사용하여 20 mm의 시료길이와 20 mm/min 측정속도로 20회 이상 측정값을 평균해서 나타내었다.

2-3. 제올라이트의 산점측정 실험

PAN섬유내에 존재하는 제올라이트의 반응성을 측정하기 위하여 Summan 등의 방법을 이용하여 제올라이트에 존재하는 산점을 측정하였다[8]. 소성시킨 PAN섬유와 제올라이트 함유 PAN섬유를 triethylamine(TEA, Sigma Aldrich)에 담가두었다가 건조하여 DSC를 측정하였다. 이때 승온속도를 10 °C/min로 800 °C까지 승온시킨 후 Homo-PAN과 제올라이트를 함유한 PAN의 피크를 비교하여 섬유상내에 존재하는 제올라이트에 활성여부를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트를 함유한 PAN의 합성

제올라이트를 함유한 PAN 합성을 위한 예비 실험으로 PAN과 제올라이트를 기계적으로 혼합하였다. 중합을 행한 PAN을 고속교반기(homogenizer)로 제올라이트를 혼합하는 경우와 모노머에서 제올라이트를 분산시켜 PAN을 합성하는 두 가지 방법으로 실험하였다. PAN을 중합한 후 고속교반기로 3,000 rpm에서 혼합한 경우는 제올라이트 입자들이 뭉쳐져 교반되었고, 입자크기가 줄어들지 않았으며, 고속 교반시 승온으로 인한 PAN의 분해를 피하기 위한 냉각 장치가 필요하였다. 이에 비하여 모노머에 분산시킨 경우는 이런 문제점을 극복할 수 있었다. 모노머에 분산시켜 제올라이트 입자크기를 최소화하기 위해서 고속교반기와 초음파 파쇄기를 사용하였다. 고속교반기로 교반 후 중합한 것을 섬유화한 경우 지름이 110 μm 정도로 방사한 섬유를 얻을 수 있었지만, 중합시 중합도가 현저하게 감소되었고, 섬유화한 후 제올라이트 입자크기가 2 μm 정도로 분산되어 연속적인 섬유화가 불가능했으며, 섬유화한 후에도 fibril 현상을 크게 하였다. 이에 본 실험에서는 제올라이트 입자크기를 최소화하기 위해서 초음파 파쇄기를 사용하였다. 제올라이트 입자크기를 모노머에서 초음파 파쇄기로 분쇄함으로써, 엉겨 있던 제올라이트가 평균 40-50 nm 크기로 분쇄되었으며, 그 이상의 파쇄에서도 그 크기를 유지하였다. 용액중합으로 반응시간에 대한 Homo-PAN, 이타코닉산을 첨가한 PAN[P(AN+IT)], Na-Y 제올라이트와 이타코닉산을 첨가한 PAN[PYZIF]의 점도증가를 Fig. 3에 나타내었다. Homo-PAN의 경우는 반응시간이 140분 이후에 18,000 cp 점도에서 220분의 53,000 cp로 높은 점도의 증가를 보였으나 이후부터는 점도의 증가 정도가 완만한 기울기를 보이고 있다. P(AN+IT)와 PYZIF의 점도의 증가는 140분에 8,000과 10,000 cp로 2,000-10,000 cp 정도의 점도차이를 두고 유사한 기울기를 보이면서 증가하다가 420분 이후 낮은

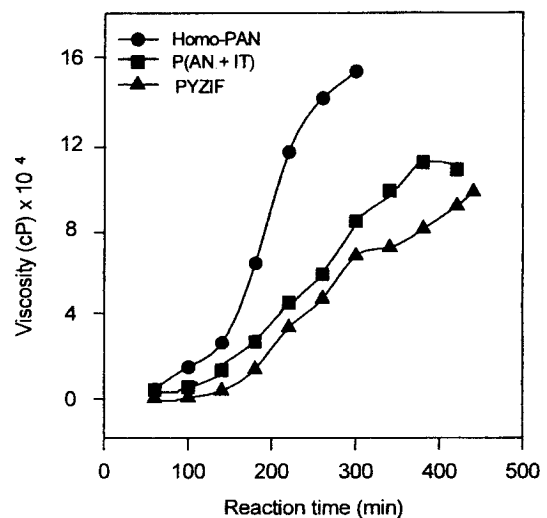


Fig. 3. Change of viscosity with polymerization time.

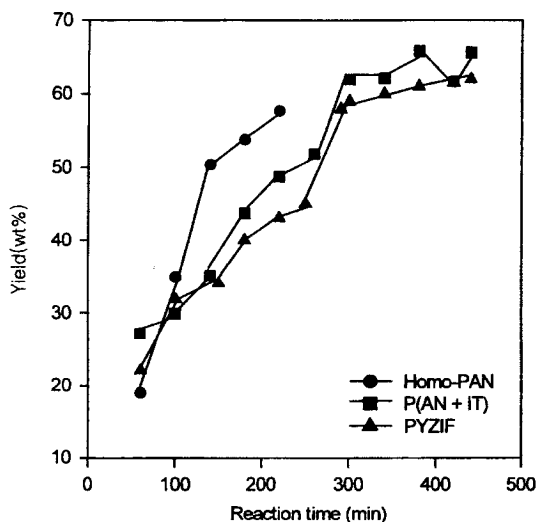


Fig. 4. Change of PAN yield with polymerization time.

점도 증가를 나타냈고, PYZIF의 경우는 280분 이후부터 점도 증가가 낮아져서 기울기가 낮은 S자형 점도의 변화를 나타내었다.

제올라이트에 첨가영향을 살펴보기 위해 Na-Y 제올라이트의 함량을 10 wt%, 25 wt%와 50 wt%로 증가시켜 180시간 동안 중합할 경우 12,000 cp, 6,000 cp와 3,500 cp로 낮은 점도를 나타냈으며, 제올라이트 함량이 증가할수록 제올라이트 엉킴현상이 증가되었다. Homo-PAN보다 P(AN+IT)의 점도가 낮은 이유는 이타코닉산의 함유로 인한 것이고, PYZIF의 점도 감소는 제올라이트 입자첨가로 인한 중합장애와 이타코닉산의 첨가에 의한 분자량이 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

반응시간에 따른 Homo-PAN, P(AN+IT), PYZIF의 수율을 Fig. 4에 나타내었다. 수율은 0.05 mm 필름으로 형성시킨 후에 메탄올에 용매를 세척하고 응고시켜, 70 °C에서 건조하여 수율을 측정하였다. Homo-PAN은 140분까지 50 wt%의 높은 수율 증가를 보이다가 이후에 수율 증가정도가 완만해졌고, P(AN+IT)의 수율은 300분까지 62 wt%로 서서히 증가하다가 이후부터 수율증가가 일정하였다. PYZIF도 300분까지 59 wt%의 지속적인 수율증가를 보였으며, 이후부터는 60 wt%의 안정적인 수율을 나타내고 있어, 제올라이트를 첨가하지 않은 P(AN+IT)와 유사한 수율 증가를 보였다. Fig. 2와 3의 결과로부터 제올라이트를 첨가한 PAN의 중합시간을 150분에서 180분으로 증가시켜 P(AN+IT)와 유사한 점도의 dope를 얻었다.

방사 dope로 사용한 P(AN+IT), PYZIF, 그리고 4A 제올라이트와 이타코닉산을 첨가한 PAN[PAZIF]의 분자량 분포를 Table 1에 나타내었다. 제올라이트를 함유한 PYZIF, PAZIF는 20,000 rpm에서 1시간 동안 원심분리하고, 0.5 μ m 필터를 사용해서, 2회 걸러 제올라이트를 제거한 후에 GPC를 사용해 분자량을 측정하였다[9]. P(AN+IT)와 Na-Y 제올라이트를 첨가한 PAN의 경우의 Table 1의 GPC 결과에서는 수평균 분자량(the number of average molecular weight)이 496,000과 485,000으로 크게 차이가 나지 않았고, 다분산 지수값이 1.313으로 일치하고 있으나, 4A 제올라이트를 첨가한 경우는 396,000으로 낮은 분자량을 가지고 있었으며, 다분산 지수값도 1.397로 분자량 분포가 넓어졌다. 평균 분자량도 제올라이트의 첨가로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 제올라이트 함유 PAN섬유의 특성화

섬유화를 위한 PAN농도는 11.67 wt%였고, 폴리머 용액은 노즐출당 1.8 g/min으로 20 m/min의 속도로 방사하였다. 부분활성화섬유로

Table 1. GPC analysis data of P(AN+IT), PYZIF and PAZIF

| Sample | Mn | Mp | Mw | Mz | Polydispersity |
|----------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| P(AN+IT) | 496,000 | 576,000 | 651,000 | 804,000 | 1.313 |
| PYZIF | 485,000 | 576,000 | 631,000 | 779,000 | 1.313 |
| PAZIF | 396,000 | 455,000 | 554,000 | 720,000 | 1.397 |

제조된 후 PYZIF의 단면과 표면의 주사전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 PYZIF의 표면은 제올라이트 함유와 부분활성화에 따른 불규칙한 표면을 보여주고 있고, 35-40 μ m 두께의 섬유에 제올라이트 입자들이 부분 분산된 형태로 분산되어 있는 것을 확인하였다. 제올라이트가 응집되어 있는 크기는 0.1 μ m 정도로 광산란법의 결과와도 일치하였다. 연신은 배향도의 증가와 더불어 기계적 물성을 증가시키는 단계로, 본 실험에서는 5배의 열수 연신과 2배의 건열연신을 행하였다. 안정화와 부분활성화에 따른 섬유상의 변화를 X선회절 분석으로 Fig. 6에 나타내었다. PYZIF는 2 θ 값이 6°인 제올라이트 피크를 제외하고, PAN섬유의 특징 피이크인 17°와 29.5°의 피이크를 확인하였다. 안정화섬유를 제조했을 때는 2 θ 의 값이 26, 39, 43, 47, 그리고 48의 Na-Y 제올라이트 피이크를 새롭게 확인할 수 있었고, 29.5°의 피이크가 27로 이동된 것으로 보아 PAN섬유 고리화가 잘 진행되었음을 알 수 있었고, 고리화된

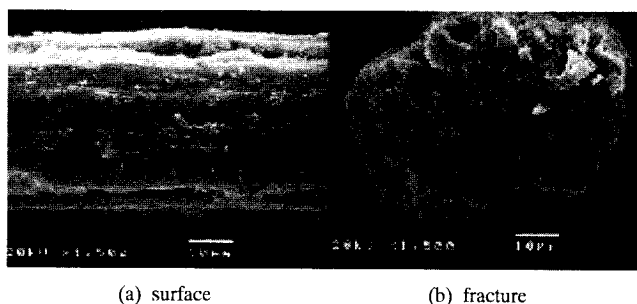


Fig. 5. Scanning electron microphotograph of partially activated PAN composite fiber containing Na-Y zeolite particles.

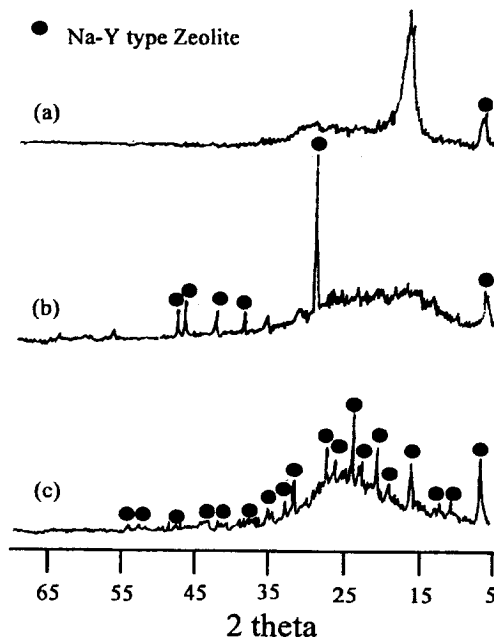


Fig. 6. XRD patterns of (a) stretched PYZIF(185 °C), (b) stabilized PYZIF(275 °C), and (c) partially activated PYZIF(430 °C).

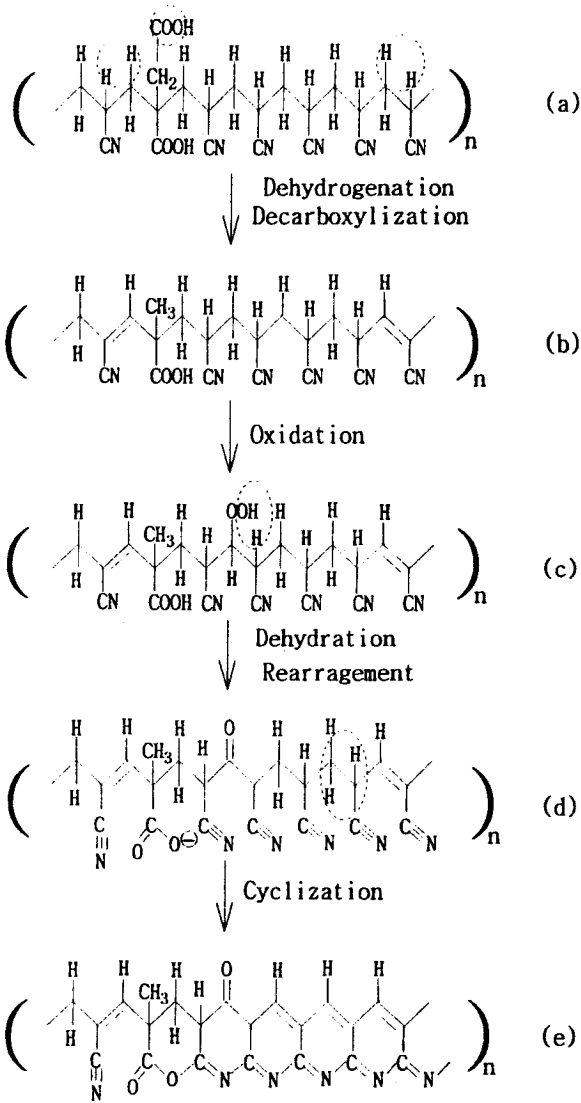


Fig. 7. Reaction mechanism of P(AN+IT) during the thermal stabilization.

Fig. 7(e)의 상태를 보여주는 것으로 적외선 분광법으로도 확인하였다 [Fig. 9(b)]. 이러한 결과는 PAN섬유의 고리화에 대한 Gupta의 결과와 일치함을 나타내고 있다[10]. 안정화이후 부분활성화 섬유는 미세기공 발달로 인한 제올라이트 피크를 전범위에서 확인할 수 있었으며, 25°를 중심으로 넓은 범위의 피크를 확인할 수 있었다. 이는 부분활성화에 따라서 제올라이트를 함유한 PAN복합체 섬유의 변화공정을 나타낸 Fig. 8로 설명할 수 있다. (a)단계는 제올라이트가 PAN으로 덮여 있는 것을 보여주고 있으나 안정화를 거치면서 PAN섬유 표면에 있는 제올라이트 입자가 표면에 노출된 것을 (b)에서 보여주고 있으나 안정화를 거치면서 PAN섬유 표면에 있는 제올라이트 입자가 표면에 노출된 것을 (b)에서 보여주고 있고, 부분활성화이후에는 (c)단계에서 보는 바와 같이 PAN섬유에 미세기공(micropore)이 생성되므로써 X선분광으로 섬유내에 존재하는 제올라이트 결정을 확인할 수 있어서 제올라이트와 흡착물로 예상되는 물질이 접촉할 수 있을 것으로 예상되는 그림을 보여주고 있다.

고리화 반응이 일어나는 단계를 Homo-PAN, P(AN+IT), PAZIF의 발열반응 피크 온도와 열량변환을 측정한 시차주사열량계 분석으로 Table 2에 나타내었고, 이에 따른 반응 경로를 Fig. 7에 나타내었

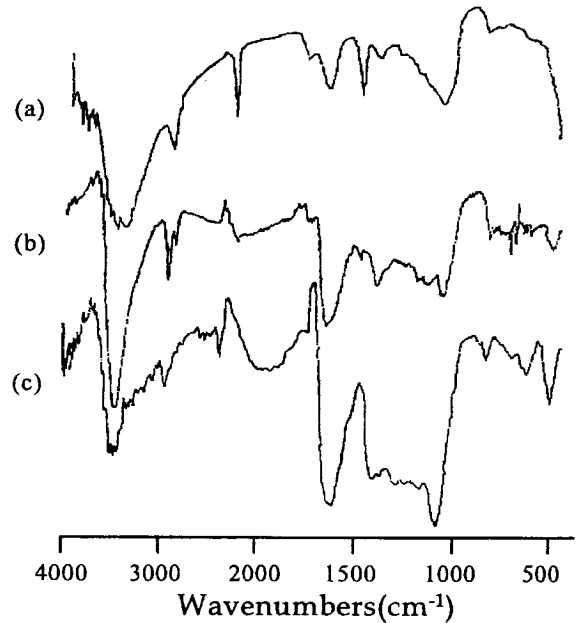


Fig. 8. FT-IR transmittance spectra of (a) PYZIF, (b) stabilized PYZIF, and (c) partially activated PYZIF.

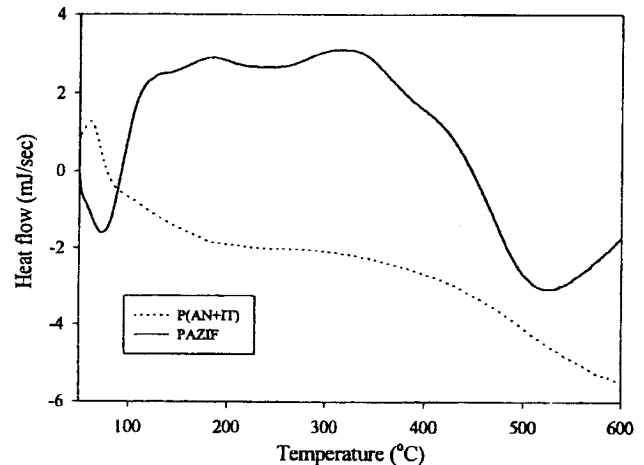


Fig. 9. DSC thermogram for TEA desorption from the acid site of partially activated P(AN+IT) and PAZIF.

다. 안정화 단계의 첫 번째 단계인 (a)단계는 탈수소화와 이산화탄소가 제거되어 (b)단계로 전환된다. (b)단계에서는 산화되어 (c)단계로 전환되고, (d)단계를 거치면서 H₂O의 제거와 더불어 PAN 구조가 제

Table 2. Parameters obtained from DSC exotherms of Homo-PAN, P(AN+IT), and PAZI fiber

| Sample | Homo-PAN | P(AN+IT) | PAZIF |
|----------------------|----------|----------|--------|
| T _i (°C) | 244.7 | 196.9 | 221.4 |
| T _p (°C) | 402.5 | 374.8 | 362.6 |
| ΔT(°C) | 157.8 | 177.8 | 141.2 |
| T _{pk} (°C) | 285.8 | 273.8 | 276.2 |
| ΔH(J/g) | -470.0 | -670.3 | -672.3 |

*T_i: Initiation temperature for exotherm, T_{pk}: Peak temperature, T_f: Finish temperature for exotherm, ΔH: Heat evolved, ΔT: Differential temperature for exotherm.

배열된다. (d)단계는 (e)단계로 이타코닉산의 에스테리온(COO^-)에 의한 고리화가 진행되어 안정화된 PAN 구조를 나타내는 것이다. Table 2에서는 발열반응이 시작되는 온도(T_i), 피이크온도(T_{pk}), 발열 반응을 마치는 온도(T_f), T_i 와 T_f 의 차이(T_{pk})와 발열량(ΔH)을 비교함으로써 각각의 특성을 파악하였다. Homo-PAN의 경우보다 이타코닉산을 첨가해 공중합체를 형성한 P(AN+IT)를 형성했을 경우 T_i 를 낮출 수 있었으며, 발열량도 Homo-PAN의 경우보다 큰 값을 보이고 있다. P(AN+IT)와 PAZIF가 Homo-PAN의 발열량과 큰 차이를 보이는 것은 Fig. 7에서의 (d)단계로 예상되는 것으로 이타코닉산의 에스테리온이 고리화 반응의 개시점을 만들어 주어 P(AN+IT)와 PAZIF에서 쉽게 안정화되는 것을 보여주는 것으로 Gupta 등의 결과와 일치하는 것이다[11]. 이는 제올라이트의 첨가에 관계없이 이타코닉산의 역할을 확인할 수 있었다. 시차주사열량계 분석에 나타난 두 피이크 중에 낮은 온도에 나타난 피이크는 Fig. 7에 (a), (b), (c)단계로 H_2 , CO_2 , H_2O 가 빠져나오는 산화상태를 보여주는 것이며, 뒷부분에 나타난 피이크는 (d), (e)단계로 H_2 , CO_2 가 빠져나오면서 고리화 반응이 생성되는 안정화 단계를 증명해 주는 것이다. 이러한 반응은 Table 3에 colman 등에 의해 연구된 적외선흡수분광법으로도 비교하여 확인할 수 있었다[12, 13]. 적외선흡수분광으로 관능기들의 흡수대를 나타낸 Fig. 9의 스펙트럼을 살펴보면, P(AN+IT)는 Homo-PAN의 피이크인 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 NH_2 , $2,930\text{ cm}^{-1}$, $2,870\text{ cm}^{-1}$ 에서 $-\text{CH}_2$, $2,240\text{ cm}^{-1}$ 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$, $1,610\text{ cm}^{-1}$ 에서 $\text{C}=\text{C}$, $1,150\text{ cm}^{-1}$ 에서 NH 의 특성피이크를 보였고, 이타코닉산의 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에 OH , $1,740\text{ cm}^{-1}$ 에서 $\text{C}=\text{O}$ 피이크가 특징적인데, Na-Y제올라이트가 들어있는 PAN섬유는

Table 3. Infrared bands attributable to PAN

| IR band(cm^{-1}) | Tentative assignment | Reference |
|-----------------------------|--|---|
| 3350-3390 | $\nu(\text{NH}_2)$ | M. M. Coleman et al.[4] |
| 3330-3230 | OH or NH | J. E. Bailey et al.[12] |
| 2940 | CH_2 , $\nu(\text{CH})$ | A. J. Clarke et al.[19], C. Zhang et al.[9], A. K. Gupta et al.[26] |
| 2240 | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ | M. M. Coleman et al.[4], J. E. Bailey et al.[12], A. J. Clarke et al.[19], C. Zhang et al.[9], M. Minagawa et al.[4], P. Bajaj[18] |
| 1730 | $\text{C}=\text{O}$ | A. J. Clarke et al.[19], P. Bajaj[18] |
| 1610 | $\nu(\text{C}=\text{O})+\nu(\text{C}=\text{C})$, $=\text{NH}$ | M. M. Coleman et al.[4], C. Zhang et al.[9] |
| 1610-1590 | mixed $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ | C. Zhang et al.[9] |
| 1575 | $\nu(\text{C}=\text{C})+\delta(\text{NH})$ | M. M. Coleman et al.[4] |
| 1485 | CH | C. Zhang et al.[9] |
| 1458 | $\delta(\text{CH}_2)$ | M. M. Coleman et al.[4], A. K. Gupta et al.[] |
| 1270-1200 | CH | P. Bajaj[18] |
| 1250 | $\gamma(\text{CH}_2)$, CH_3 | M. M. Coleman et al.[4] |
| 1170 | $\gamma(\text{CH}_2)$ | A. J. Clarke et al.[19] |
| 1150 | $\nu(\text{CN})+\nu(\text{NH})$ | M. M. Coleman et al.[4] |
| 1250-1150 | $\text{C}-\text{N}$ or $\text{C}-\text{O}$ | J. E. Bailey et al.[12] |
| 1075 | CH | P. Bajaj[18] |
| 840-790 | $=\text{C}-\text{N}$ | A. J. Clarke et al.[19] |
| 800 | $\text{C}=\text{CH}$ | J. E. Bailey et al.[12] |
| 530 | $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ | P. Bajaj[18] |

ν : stretching, δ : bending, γ : twisting, γ_r : rocking.

Table 4. Mechanical property of fibers with stretching and stabilization

| | Stress (Kg/mm^2) | Strain (%) | Initial elastic modulus (Kg/mm^2) |
|------------------------|--------------------------------|---------------|---|
| P(AN+IT) | 5883 | 9.16 | 92204 |
| PAZIF | 5510 | 7.56 | 81609 |
| PYZIF | 3563 | 6.84 | 55954 |
| PYZIF* | 396 | 6.99 | 11369 |
| Stabilized P(AN+IT) | 1511 | 2.80 | 41451 |
| Stabilized PAZIF | 1187 | 2.20 | 10025 |
| Stabilized PYZIF | 1070 | 2.02 | 10741 |

*PYZIF: Fiber synthesized from uncontrol particle size of zeolite.

$1,640\text{ cm}^{-1}$ 에서 AlO- , $1,100\text{ cm}^{-1}$ 에서 SiO- 피이크를 나타내어, Fig. 7의 (a)단계를 보여주었다. 안정화 상태를 거치면서 $2,870\text{ cm}^{-1}$ 의 $-\text{CH}_2$ 피이크가 $2,240\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피이크에 비해 상대적으로 성장을 볼 수 있었다. $1,600\text{ cm}^{-1}$ 부근에 $\text{C}=\text{N}$ 과 $\text{C}=\text{C}$ 피이크가 크게 성장했고, 이에 따른 $2,240\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피이크가 감소하면서 고리화된 것을 확인하였다[14, 15]. 이는 Fig. 7에 (e)단계와 일치하는 결과이다. 부분활성화는 안정화섬유의 고리화된 부분의 일부 고리화된 부분이 풀리면서 안정화 상태의 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 의 좁은 감도증가의 피이크는 $2,900\text{ cm}^{-1}$ 에서 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 으로 넓어졌고, $2,000\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피이크들이 넓은 증가를 보이고 있다. 또, 부분활성화 온도증가에 따른 $1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 $1,500\text{ cm}^{-1}$ 피이크들이 넓은 증가를 보이고 있다[16].

인스트론을 이용하여 부분활성화전의 제올라이트와 이타코닉산을 함유한 PAN섬유의 기계적인 물성을 Table 4에 나타내었다[17]. 제올라이트를 함유한 PAN섬유는 기계적 물성이 P(AN+IT)와 비교하여 낮은 기계적 물성치를 나타내지만 94%의 탄성계수, 83%의 신율, 89%의 인장강도를 보여주고 있다. 안정화된 섬유의 경우는 안정화시키기 전의 물성과 비교해서 55% 감소된 인장강도를 나타냈으며, 제올라이트를 함유한 경우는 81-88% 인장강도의 감소를 보여주었다. 이 결과에서 제올라이트의 입자 크기를 조절하지 않고 섬유화한 경우는 제올라이트와의 접촉도가 낮아지므로 섬유 두께가 두꺼워지고 fibril화와 섬유의 유연성(flexibility), 탄성계수(stress), 인장강도(modulus)면에서는 낮은 물성값을 보이고 있다. 다만 섬유의 두께가 두꺼워지므로 높은 신율(elongation)을 보이고 있다.

Summan 방법[8]을 이용하여 부분활성화된 PAN섬유에 존재하는 제올라이트의 활성여부를 알아보기 위하여 제올라이트의 산점을 측정 한 실험결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 PAN섬유는 70°C 에서 TEA 탈착에 따른 발열곡선을 보여주고 있다. PAZIF는 187°C 와 317°C 를 중심으로 넓은 TEA탈착 피이크를 보여주고 있다. PAZIF의 경우에는 312°C 와 352°C 에서 제올라이트의 특성화 산점 피이크가 강하게 나타남을 알 수 있다. 이는 합성된 부분활성화 PAN섬유 복합체에서 PAN과 제올라이트의 종류에 따른 선택적 흡착제로 이용할 수 있음을 나타내는 결과이다. 이는 앞으로 제올라이트를 함유한 PAN 복합체가 섬유상으로 사용될 수 있음을 제시하는 결과로 사료된다.

4. 결 론

제올라이트를 함유한 부분활성화 PAN 복합체 섬유를 합성하였다. 얻어진 $35-40\mu\text{m}$ 두께의 복합체 섬유는 같은 조건에서 얻어진 PAN 섬유에 비하여 89%의 인장강도를 나타내었다. PAN 복합체 섬유에

제올라이트는 0.1 μm 크기로 불규칙한 분산 형태로 분산되어 있었고 부분활성화 이후에 TEA 흡탈착을 통해서 PAN, 4A와 Na-Y 제올라이트의 결정에 의한 흡착점이 이용 가능함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 논문은 한국과학기술연구원(KIST) 섬유고분자 연구실의 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 박종수 연구원님, 이성주 박사님, 장봉현 부사장님(애경소재)이 도움을 주셨습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Suzuki, M.: *Carbon*, **32**, 577(1995).
2. Pierre, E. and Jeam-Baptiste, D.: "Handbook of Fiber Science and Technology(III): High Technology Fibers(Part A)", edited by Mena Chem Lewin and Jack Preston(1985).
3. Fizer, E.: "Carbon Fibers Filaments and Composites", edited by Figueiredo, J. L.(1989).
4. Coleman, M. M.: *J. of Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 821(1978).
5. Oya, A.: *TANSO*, **170**, 307(1995).
6. Enzein, P. and Bein, T.: *Chem. Mater.*, **4**, 819(1992).
7. Oya, A.: *Carbon*, **31**, 71(1993).
8. Aboul-Gheit, A. K., Al-Hajjaji, M. A. and Summan, A. M.: *Thermochim. Acta*, **118**, 9(1987).
9. Zhang, C., Gilbert, R. D. and Fornes, R. D.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2067(1995).
10. Gupta, A. and Harrison, I. R.: *Carbon*, **34**, 1427(1996).
11. Gupta, A. K., Paiwal, D. K. and Bajaj, P.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1161(1995).
12. Bailey, J. E. and Clarke, A. J.: *Nature*, **234**, 529(1971).
13. Gupta, A. K. and Maiti, A. K.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2409(1982).
14. Alan, R. and Monahan: *J. of Polym. Sci.*, **4**, 2391(1966).
15. Burlant, W. J. and Parsons, J. L.: *J. of Polym. Sci.*, **22**, 249(1956).
16. Mathur, M., Bahl, O. P. and Sivaram, P.: *Current Science*, **62**, 10(1992).
17. Ko, T. H.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **59**, 577(1996).
18. Bajaj, P., Sen, K. and Hahirbahrani, S.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1539(1996).
19. Clarke, A. J. and Baily, J. E.: *Nature*, **243**, 146(1973).