

히드록실아민과 히드라진 처리에 의한 폴리아크릴로니트릴 필름의 개질

박희정 · 김영호[†]

숭실대학교 유기신소재·파이버공학과
(2014년 7월 23일 접수, 2014년 10월 22일 수정, 2014년 10월 23일 채택)

Modification of Polyacrylonitrile Films by Hydroxylamine and Hydrazine Treatment

Hee Jung Park and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received July 23, 2014; Revised October 22, 2014; Accepted October 23, 2014)

초록: 폴리아크릴로니트릴(PAN) 필름에 히드록실아민(HA)을 반응시켜 히드록시기와 아민기를 생성시키고, 히드라진으로 처리하여 가교결합을 도입시키는 방법을 검토하였다. HA와 히드라진을 각각 처리하거나 2단계 또는 동시 처리하여 개질시킨 PAN 시료들의 반응도, 물 및 *N,N'*-디메틸포름아미드(DMF) 팽윤도, FTIR 스펙트럼, 원소함량, 열분석 결과들을 분석하여 효율적으로 기능기와 가교결합을 도입시키는 방법을 제시하였다. PAN 필름은 HA와의 반응에 의해 기능기가 도입되고 친수성이 향상되지만 형태안정성이 감소하며, 히드라진 처리에 의해 DMF 팽윤도가 감소한다. 히드라진 및 HA를 2단계로 처리하면 형태안정성은 향상되지만 기능기 도입이 어려워지고, 히드라진과 HA를 동시에 처리하면 형태안정성과 친수성을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

Abstract: Modification of polyacrylonitrile (PAN) films by using hydroxylamine (HA) and hydrazine to produce hydroxyl and amine groups, respectively, and to introduce cross-linking of PAN polymers was studied. Modified PAN films obtained by HA and/or hydrazine treatment including a successive or a simultaneous process were analyzed by the degree of conversion, water and *N,N'*-dimethylformamide (DMF) swelling ratio, FTIR spectra, atom content, and thermal analysis data. PAN films reacted with HA showed increased hydrophilicity and low dimensional stability in water. Hydrazine treatment gave PAN films high dimensional stability of low DMF swelling. Although the DMF swelling ratio of the modified PAN films was dramatically decreased by the successive treatment of hydrazine and HA, the introduction of the hydrophilic functional groups was limited due to the cross-linking. Simultaneous treatment of HA and hydrazine was the most effective method to increase hydrophilicity of PAN films with a high dimensional stability.

Keywords: polyacrylonitrile film, hydroxylamine, hydrazine, modification, swelling ratio.

서 론

합성섬유로 널리 사용되는 고분자인 폴리아크릴로니트릴(PAN)에 존재하는 니트릴기는 히드록실아민(HA), 히드라진, 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA) 및 트리에틸렌테트라민(TETA) 등의 화합물과 반응하여 아민기로 전환된다.¹⁻³ PAN을 이들 화합물들과 반응시키면 PAN에 있는 니트릴기가 활성화되어 공액결합 반응이 활발히 진행되어 고리화가 쉽게 일어나며, 고리화 온도가 낮아져 산화 아크릴 등이 쉽게 생성되기 때문에 연소시 발생하는 열의 진행을 어느 정도 막아주는 역할을 하게 되고, 결과적으로 열에 대한 안정성을 증가시키는 효과를 나타내게 된다.^{4,8}

이들 화합물 중에서 HA가 PAN의 니트릴기와 반응하면 PAN 결사슬에 아민기와 히드록시가 도입되고, 이로 인해 PAN의 내열성이 증가하게 된다.^{9,10} 한편, 히드라진은 주로 PAN의 가교반응에 사용되는데, 열안정성을 부여하는 반응에도 일부 사용되고 있다. 또한 EDA, DETA 및 TETA도 PAN에 아민기를 도입하기 위해 사용되고 있다.^{11,12}

한편, 전기가 통하는 섬유인 도전성 원사를 제조하는 방법에는 스테인레스 스틸이나 은 등의 금속을 세션화하여 금속사로 제조하는 방법과 도전성 물질을 방사시 혼합시키거나 후처리에 의해 도금시키는 방법이 있다. 전도성 고분자를 섬유화시키는 방법은 높은 비용과 공정상의 어려움으로 아직까지 이용되지 못하고 있다. 금속사의 경우 전기가 잘 통하고 비저항이 매우 작아 도전성이 매우 우수하다. 그러나 금속을 세션화시켰다고 해도 금속 섬유의 경직성 때문에 유연성 및 신도가 부족하여 굴곡이나 인장력에 의해 쉽게 절단되는 단

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssykhkim@ssu.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_s : 팽윤후 무게(g), W_d : 팽윤전 무게(g)

기타 분석. Jasco사의 FTIR spectrophotometer(FT/IR-6300)을 사용하여 스캔 수 64, 분해능 2 cm^{-1} 로 하여 ATR 법으로 FTIR 스펙트럼을 얻었으며, Seiko사의 TG/DTA 6200를 이용하여 공기 기류 하에서 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 TGA 곡선을 얻었다. CE Instrument사의 원소 분석기(EA1110)를 사용하여 산소 및 질소 함량을, TA Instrument사의 DSC(Q20)를 사용하여 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소기류 하에서 DSC 곡선을 얻었다.

결과 및 토론

HA 처리가 PAN 필름에 미치는 영향. 먼저 PAN과 HA의 반응성을 알아보기 위하여 HA 농도, 반응 온도 및 시간을 달리하여 PAN 필름과 반응시킨 후 이들 시료의 니트릴기가 아미독심기로 전환되는 비율이 각각의 조건에서 어떻게 변하는지 분석하여 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1(A)는 반응 온도 및 시간을 각각 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 3시간으로 고정된 상태에서 HA 농도에 따른 니트릴기의 아미독심기로의 전환율을 나타낸 것이다. HA 농도가 증가할수록 PAN의 아미독심기로의 전환율이 증가하였으며, 3.0 M의 HA 용액에서 반응시킨 경우 60% 이상의 니트릴기가 HA와 반응하여 아미독심기로 전환된 것을 확인할 수 있었다. 한편, HA 농도 3.0 M 이상인 용액에서 PAN 필름을 반응시키면 필름

이 구부러져 필름의 형태안정성이 크게 감소하였다. 따라서 이후에 반응 시간 및 온도 변화 실험은 최대 전환율과 시료 형태안정성을 고려하여 HA의 농도를 3.0 M로 고정하여 진행하였다.

Figure 1(B)와 Figure 1(C)는 각각 반응 시간과 반응 온도에 따른 아미독심기로의 전환율을 나타낸 것이다. 먼저 HA 농도와 반응 온도를 각각 3.0 M과 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정시키고 반응 시간에 따른 PAN 필름의 니트릴기 전환율을 나타낸 Figure 1(b)를 보면, 반응 시간이 증가함에 따라 아미독심기로의 전환율이 증가하지만 그 증가폭은 점차 줄어들고 있다. 반응 시간을 길게 하면 전환율은 조금씩이라도 증가하겠지만 효율을 고려하여 적절한 시간을 선택할 필요가 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 비교적 전환율이 큰 3시간을 선택하였다. 반응 온도에 따른 전환율을 나타낸 Figure 1(C)를 보면, 동일 조건에서 반응 온도가 높아질수록 전환율이 크게 증가하였다. 특히 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서는 거의 반응을 하지 못하다가 이후의 온도에서 크게 반응이 증가하였다. 그런데 온도를 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 올리면서 반응시킬 경우, 반응 매개체인 수용액의 비점 부근에 도달하여 PAN 필름 내부에 용매의 기화에 의한 기포가 발생하고 필름의 형태안정성이 감소하였다. 따라서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 반응이 PAN과 HA와의 반응량이 많으면서도 필름에 기포가 생기지 않는 최적조건이라고 판단하였다.

이상의 반응 조건에 따른 아미독심기로의 전환율 결과들로부터, PAN 필름을 HA와 반응시켜 PAN 겔사슬에 아민기와 히드록시기를 도입시키는 반응은 HA 농도가 증가할수록, 온도가 높고 시간이 길어질수록 반응이 잘 이루어짐을 알았으며, 적절한 처리조건은 HA 농도 3.0 M, 반응 시간 3시간, 반응 온도 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 으로 판단하였다. 이들 HA로 반응시킨 PAN 필름은 이후 HA-PAN으로 표기하였다.

PAN의 니트릴기가 HA와 반응하면 아민기와 히드록시기가 있는 아미독심기가 도입된다. 이를 확인하기 위하여 HA 농도를 달리하여 얻은 HA-PAN 필름을 ATR 법을 이용하여 측정된 FTIR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 미처리 PAN 필름의 경우 니트릴기의 신축 밴드가 2244 cm^{-1} 에서 나타나고 있으나,²⁰ HA와 반응시킨 PAN 필름의 경우 이들 밴드가 거의 나타나지 않았다. 이는 PAN 주사슬의 니트릴기가 HA와 반응하였다는 의미이다. 또한 HA 농도가 증가할수록 $3400\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 에서 히드록시기와 아민기에 의한 밴드가,²⁰ 917 cm^{-1} 에서 N-O 신축진동 밴드가, 1652 cm^{-1} 에서 C=N 밴드가²⁰ 증가하는 것으로 보아 니트릴기가 HA와 반응하여 아민기와 히드록시기가 도입되었다는 것을 확인할 수 있으며, HA의 농도가 증가할수록 이들 작용기에 의한 밴드가 커짐을 알 수 있었다.

한편, Figure 1(A)를 보면 HA 농도가 1.2 M에서 3.0 M으로 증가하면 대략 50~60% 정도의 비슷한 비율로 아미독심기로 전환된다. 그런데 Figure 2를 보면 HA 농도에 관계없

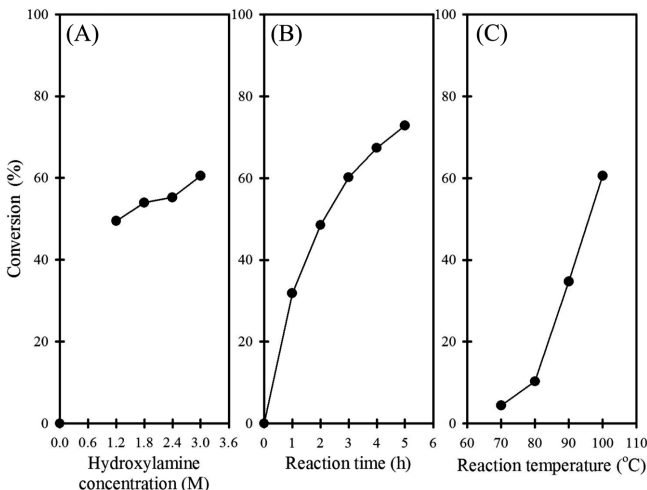


Figure 1. Changes in conversion of nitrile groups to amidoxime groups in PAN films: (A) according to HA concentration reacted at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h; (B) according to reaction time reacted at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ with an HA concentration of 3.0 M; (C) according to reaction temperature reacted for 3 h with an HA concentration of 3.0 M.

이 2244 cm^{-1} 의 니트릴기 밴드가 모두 없어졌다. 반면에, 생성되는 밴드들은 HA 농도에 따라 점차 커지고 있다. 이러한 밴드 크기 변화는, 니트릴기가 쉽게 HA와 반응하지만 이들이 바로 모두 아미독심기로 전환되지는 않는다는 것을 의미하며, HA 농도가 증가함에 따라 점차 아미독심기가 많아짐을 알 수 있다.

PAN이 HA와 반응하면 PAN에 친수성기들이 도입되어 시료의 친수성이 증가한다.²¹ 이러한 친수성 변화를 알아보기 위하여 HA-PAN 필름의 수 팽윤도를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 이를 보면 HA 농도가 증가할수록 시료의 수 팽윤비가 점차 증가하여 친수성이 커졌음을 알 수 있다. 이러한 친수성은 HA-PAN에 도입된 아미독심기의 히드록시 아민기

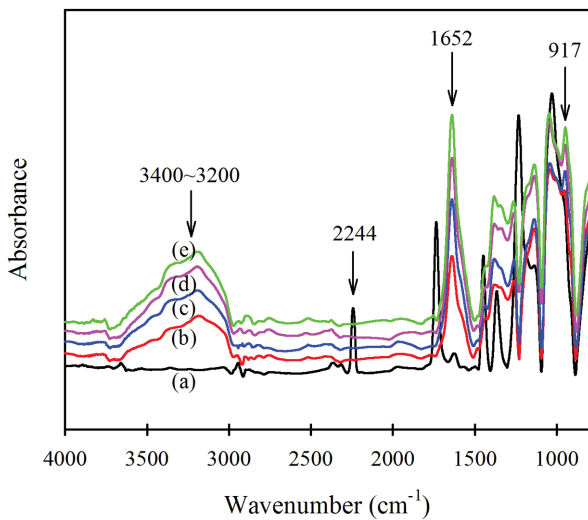


Figure 2. FTIR spectra of the HA-PAN films reacted at 100 °C for 3 h with HA solutions of various concentrations: (a) 0 (untreated); (b) 1.2 M; (c) 1.8 M; (d) 2.4 M; (e) 3.0 M.

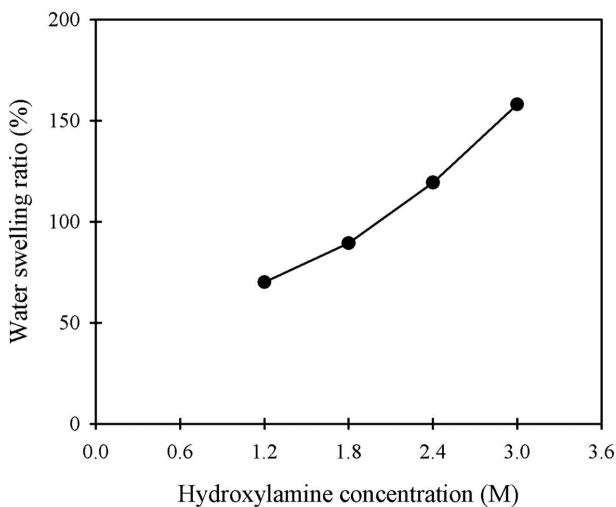


Figure 3. Water swelling ratio of the HA-PAN films reacted with HA solutions of various concentrations at 100 °C for 3 h.

및 기타 반응에 의한 것으로 볼 수 있다. HA 농도 3.0 M로 반응시킨 경우 시료의 수 팽윤도가 150% 이상의 높은 값을 나타냈다. 그러나 이 경우 PAN 필름이 팽윤하면서 형태안정성이 크게 감소하였다. 특히 HA 3.0 M 용액으로 PAN과 반응시키면 PAN 필름의 처음 형태가 남아있지 않을 만큼 일그러져 변형되었는데, 이는 과도한 반응이 PAN 시료 내에서 불균일하게 일어나기 때문이라고 판단된다. 이같이 PAN과 HA와의 반응만으로는 형태안정성이 현저하게 떨어지기 때문에 PAN에 아미독심기를 다량으로 도입시킬 수 없을 것으로 판단되었다.

히드라진 처리에 따른 PAN 필름의 가교와 형태안정성.

이러한 문제를 해결하기 위하여 PAN 필름의 형태를 안정시킬 수 있는 가교반응에 대하여 검토하였다. PAN을 가교시키는 반응에 주로 사용되는 화합물은 히드라진이다.²²⁻²⁴ 니트릴기와 히드라진의 반응을 통하여 PAN에 가교결합이 도입되면 형태안정성이 향상된다. 뿐만 아니라 히드라진은 PAN에 있는 니트릴기를 활성화시켜 HA와 마찬가지로 공액 이중결합을 형성하여 고리화 진행을 촉진시키기 때문에 PAN의 내열성을 향상시키는 목적으로도 사용되고 있다.²⁵ 따라서 PAN과 히드라진의 반응을 통하여 PAN 필름에 형태안정성을 부여할 뿐만 아니라 추후 도전성 섬유를 제조할 때 열안정성을 향상시키는데 기여할 수 있을 것이라 생각되어, 히드라진과 반응시킨 PAN 필름의 형태안정성을 알아보기 위한 실험을 진행하였다.

PAN은 히드라진과 반응하여 가교결합을 형성하거나 다양한 아민기를 형성하는데, Scheme 1은 PAN과 히드라진 사이의 반응식을 나타낸 것이다.^{26,27} PAN과 히드라진 사이의 반응을 확인하기 위하여, 110 °C에서 3시간 동안 히드라진 처리한 PAN 시료를 원소 분석기로 측정하여 얻은 질소 함량을 Table 1에 나타내었으며, 동일 시료의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 4에 나타내었다. Table 1을 보면 히드라진 농도가 증가할수록 처리 PAN 시료의 질소 함량이 증가하여 아민기가 도입되었음을 알 수 있다. 그러나 질소 함량의 증가가 약 2% 정도에 그쳐, 110 °C에서 3시간 반응시키는 조건에서는 히드라진이 그렇게 많이 반응하지는 않은 것으로 판단된다. 그러나 히드라진 농도가 커짐에 따라 질소 함량도 증가하고 있어 점차 반응량이 많아졌음을 알 수 있다.

FTIR 스펙트럼을 나타낸 Figure 4를 보면 미처리 PAN에 비하여 히드라진을 처리한 PAN의 경우 3000~3500 cm^{-1} 에서의 밴드가 크게 커지고 있어 히드라진과 PAN과의 반응으로 아민기가 도입되었으며 히드라진 농도가 증가할수록 더 많은 아민기가 도입되었음을 알 수 있다. 한편, 1670과 1610 cm^{-1} 에서 각각 C=N, N-H 신축진동에 의한 밴드가 나타나며, 히드라진 농도가 증가할수록 밴드 크기들이 커지는 것을 통하여 이들이 히드라진과의 반응에 의한 것임을 알 수 있고, 처리 농도가 진할수록 반응이 많이 되었음을 알 수 있다.

고, 2시간 이후의 처리시에는 팽윤도가 0에 가까운 값을 나타내었다. 100 °C에서 반응시킨 (b)의 경우 (a)보다는 높은 DMF 팽윤도를 나타내면서 점차 그 값이 감소하였다. 그러나 이 경우에는 4시간 동안 처리하더라도 130%의 DMF 팽윤도를 나타내고 있어 110 °C에서 처리한 경우처럼 0에 가까운 값으로 되지는 못하였다. 반응 시간을 4시간으로 고정한 후 히드라진 농도를 6 및 8%로 하고 반응 온도를 변화시켜가며 히드라진으로 처리한 PAN 필름의 DMF 팽윤도를 Figure 5(C)에 나타내었다. 이를 보면, 반응 온도가 높아질수록 PAN 필름의 DMF 팽윤도가 감소하여 형태안정성을 갖는 PAN 필름이 제조된 것을 알 수 있다. 전반적으로 히드라진 농도를 8%로 하여 처리한 경우(a)가 6% 농도로 처리한 경우(b)보다 더 낮은 DMF 팽윤도를 나타내었다. 한편, 반응 온도를 90 °C로 하는 경우에는 히드라진 농도에 관계없이 모두 800% 이상의 높은 DMF 팽윤도를 나타내고 있어, 90 °C에서 반응시킨 경우에는 가교결합이 많이 도입되지 않아 형태안정성을 갖지 못하는 것을 알 수 있다.

히드라진으로 가교시킨 PAN 필름에의 HA 처리. 위의 결과들로부터 PAN 필름에 히드라진 처리를 하여 가교결합을 도입함으로써 PAN의 용제인 DMF에서의 팽윤도가 크게 감소하여 형태안정성을 갖는 PAN 필름이 제조되었음을 알 수 있었다. 따라서 PAN에 좀 더 효과적으로 형태안정성을 부여함과 동시에 기능기를 도입하기 위하여, PAN 필름에 먼저 히드라진을 반응시킨 후 이어서 2단계로 HA를 반응시키고, 반응 결과를 PAN에 있는 니트릴기의 아미독심기 전환율로 알아보았다.

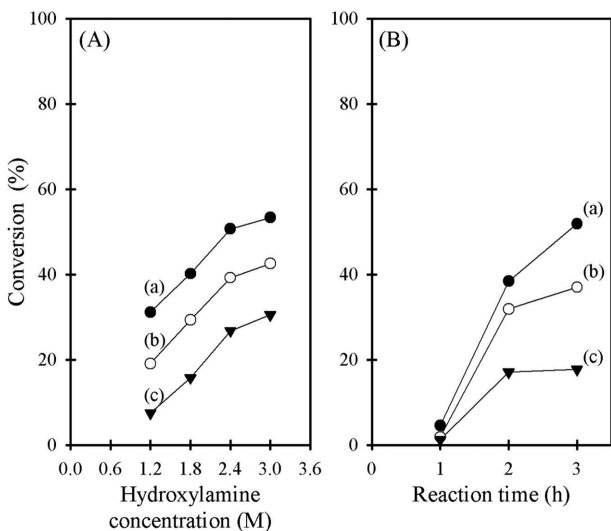


Figure 6. Changes in conversion of nitrile groups to amidoxime groups in the hydrazine-pretreated PAN films by HA treatment (A) according to HA concentration at 100 °C for 3 h; (B) according to reaction time treated with a 2.4 M HA solution at 100 °C. Hydrazine pre-treatment concentration in both (A) and (B): (a) 4; (b) 6; (c) 8%(w/v).

Figure 6(A)는 4, 6, 8%의 히드라진 농도로 사전 처리한 PAN 필름을 시료로 하여 여러 가지 농도의 HA 용액으로 100 °C에서 3시간 동안 추가 반응시킨 결과를, PAN에 있는 니트릴기의 아미독심기로의 전환율로 나타낸 것이다. HA 농도를 증가시키면서 반응시킨 결과, 사전의 히드라진 처리 농도에 관계없이 HA 농도가 증가할수록 아미독심기로의 전환율은 높아졌다. 그러나 사전 처리 단계인 히드라진의 농도가 높을수록 HA에 의한 아미독심기로의 전환율은 낮게 나타났다. 이는 히드라진 농도가 커질수록 가교결합이 많이 도입되고 이에 따라 HA와 반응하는 니트릴기가 감소하는 한편, PAN 내부로의 HA 침투가 어려워지기 때문으로 판단된다.

Figure 6(B)는 Figure 6(A)와 마찬가지로 여러 가지 히드라진 농도로 사전 처리한 PAN 필름을 시료로 하여 100 °C에서 반응 시간을 증가시키면서 2.4 M 농도의 HA 용액으로 반응시킨 결과를 아미독심기의 전환율로 나타낸 것이다. 이를 보면 HA와의 반응 시간이 길어질수록 HA와 PAN 필름간의 반응량이 증가하는 것으로 나타났지만, 히드라진 전처리 시 히드라진 농도를 높여 처리한 시료일수록 전환율은 낮게 나타났다.

PAN 필름에의 HA 및 히드라진 동시 처리. 위의 실험 결과들에 의하면, 히드라진에 의해 가교 결합된 PAN 필름에 HA를 반응시켜 아미독심기를 도입시킬 수는 있지만 사전 처리인 히드라진 농도가 커질수록 아미독심기를 많이 도입시키는 곤란하였다. 따라서 HA를 다량으로 도입시키면서 동시에 PAN에 형태안정성을 부여하기 위하여 히드라진과 HA를 동시에 처리하는 방법을 검토하였다.

Figure 7은 PAN 필름을 히드라진과 HA로 동시에 처리할 때 히드라진 농도를 각각 6% 및 8%로 하면서 HA 농도를

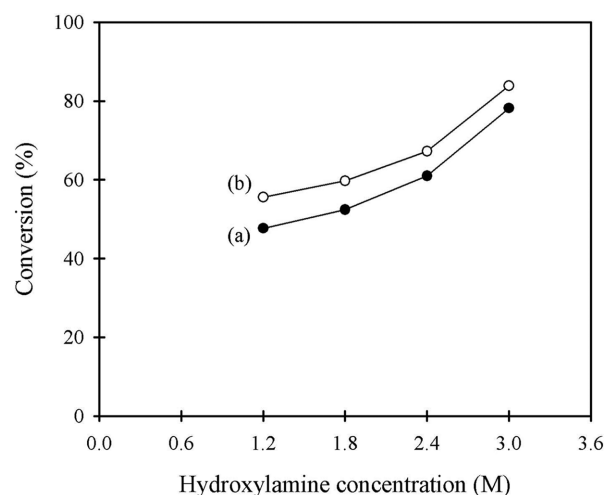


Figure 7. Changes in conversion of nitrile groups to amidoxime groups in PAN films by simultaneous treatment of PAN film with hydrazine and HA at 100 °C for 3 h according to HA concentration. Hydrazine concentration: (a) 6; (b) 8%(w/v).

여러 가지로 하여 처리한 시료들의 니트릴기의 아미독심기 전환율을 나타낸 것이다. 앞의 결과와 마찬가지로 HA의 농도가 증가함에 따라 아미독심기로의 전환율이 증가하는 것으로 나타났다. 이때 전반적으로 히드라진 농도 6%인 (a)보다 히드라진 농도 8%인 (b)로 처리한 경우가 더 높은 니트릴기 전환율을 나타내 PAN과의 반응이 보다 효과적으로 일어났음을 알 수 있었다. 히드라진을 1차 처리하고 HA를 나중에 반응시킨 Figure 6(A)에서는 히드라진 농도가 높을수록 아미독심기로의 전환율이 작게 나타났으나, HA와 히드라진을 동시에 반응시킨 결과 HA 뿐만 아니라 히드라진의 농도가 증가할수록 더 높은 전환율을 나타내는 것으로 보아 PAN 필름과의 반응이 효과적으로 일어났음을 알 수 있었다. 히드라진 농도가 6%일 때보다 8% 경우가 더 전환율이 크다는 것은 히드라진으로 인한 반응이 PAN과 HA와의 반응량을 증가시키는데 기여했다고 볼 수 있다. 반응 중에 히드라진으로 인한 가교가 진행되면서 형태안정성을 부여하는 효과와 HA와의 반응이 동시에 일어났기 때문에, 본래 PAN과 HA만을 반응시킨 경우보다 형태를 유지하면서 다량의 HA과 반응한 것임을 알 수 있다.

Figure 8(A)는 히드라진과 HA을 동시에 반응시킨 PAN 필름의 수 팽윤도를 HA 농도에 대해서 나타낸 것이다. 전체적으로 HA 농도가 증가함에 따라 수 팽윤도가 증가하는 한편, 히드라진 농도를 6%로 한 (a)가 히드라진 농도를 8%로 하여 처리한 (b)보다 높은 수 팽윤도를 나타내고 있다. 즉, 전반적으로 히드라진 농도가 큰 경우 수 팽윤도가 작게 나타나, HA와 히드라진을 동시에 처리하더라도 히드라진 농도가 큰 경우 가교결합이 더 많이 도입됨을 알 수 있다. 한편, Figure

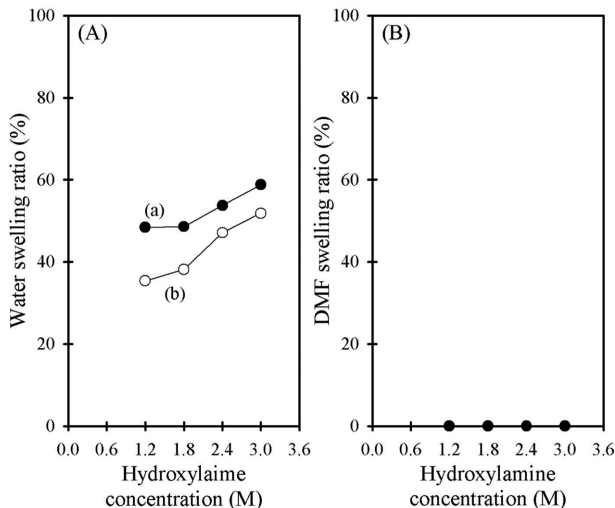


Figure 8. (A) Water swelling ratio of the PAN films treated with solutions containing both HA of various concentrations and (a) 6% hydrazine; (b) 8% hydrazine; (B) DMF swelling ratio of the PAN films treated with solutions containing both HA of various concentrations and 8% hydrazine.

8(A)에서의 수 팽윤도가 Figure 5에서의 팽윤도보다 훨씬 작은 규모이기는 하지만, 히드라진과 함께 HA를 처리하면 50~80% 정도의 수 팽윤도를 나타내 히드라진과 HA 처리가 물에 팽윤된 상태에서 처리되었음을 알 수 있다. 즉, PAN과 HA가 반응함과 동시에 히드라진에 의한 가교가 도입되었기 때문에, 히드라진 선처리후 HA 처리한 시료와는 달리 어느 정도 수 팽윤도를 갖는 시료가 얻어졌다고 판단할 수 있다.

HA와 히드라진 동시 처리 시의 히드라진의 반응 정도를 알아보기 위하여 PAN의 용제인 DMF 용매에서 처리 PAN 필름들의 DMF 팽윤도를 측정하여 Figure 8(B)에 나타내었다. 히드라진과의 반응이 효과적으로 일어났다면 가교반응이 일어나고, 따라서 PAN의 용제인 DMF 속에서도 PAN 필름의 팽윤이 나타나지 않아야 한다. 반응 후 팽윤도 측정 결과, 처리된 PAN 필름의 DMF 팽윤이 거의 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 두 약제를 동시에 처리하더라도 PAN 필름과 히드라진이 효과적으로 반응했음을 알 수 있었다.

HA와 히드라진이 PAN과 반응하였는지를 좀 더 알아보기 위하여 원소 분석기를 이용하여 시료들의 질소 및 산소 함량을 분석하였다. Table 2는 HA와 히드라진을 동시에 PAN 필름과 반응시킨 후, PAN 필름에 도입된 HA와 히드라진을 확인하기 위하여 원소 분석기로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 히드라진의 농도를 8%(w/v)로 고정하고 HA 농도를 0~3.0 M로 변화시켜 실험한 결과, HA 농도가 증가할수록 시료의 산소 함량이 증가하는 것으로 나타났으며 질소의 함량은 다소 감소하는 것으로 나타났다. HA 농도가 증가할수록 시료의 산소 함량이 증가하는 것은 HA에 있는 히드록시기와 PAN의 반응이 증가하기 때문이다. 반면, HA 농도가 증가할수록 질소의 함량이 감소하는 것은 히드라진의 농도가 8%로 고정된 상태에서 HA의 농도만 증가시켰기 때문에, 상대적으로 히드라진의 반응 정도가 감소하여 질소 원자의 비율이 감소하였기 때문이다. 즉 히드라진만 있는 경우에는 Scheme 1에서와 같이 질소 원자가 상대적으로 많이 도입되지만, HA 처리시에는 히드록시에 의한 산소 원자도 함께 도입되기 때문이다.

Figure 9는 위의 실험으로 얻어진 PAN 필름들의 FTIR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 미처리 PAN 필름의 경우 니트릴기에 의해 나타나는 2244 cm⁻¹에 있는 밴드가 반응 후에는 거의 나타나지 않는 것으로 보아 니트릴기가 HA 및 히드라진과 반응했음을 알 수 있다. 반응 시 HA 처리 농도가 증가함

Table 2. Oxygen and Nitrogen Content of PAN Films Treated with Solutions Containing 8% Hydrazine and Various Concentrations of Hydroxylamine

Hydroxylamine conc. (M)	0	1.2	1.8	2.4	3.0
Oxygen content (%)	4.65	21.94	22.63	23.28	26.70
Nitrogen content (%)	26.86	25.64	25.23	24.97	23.56

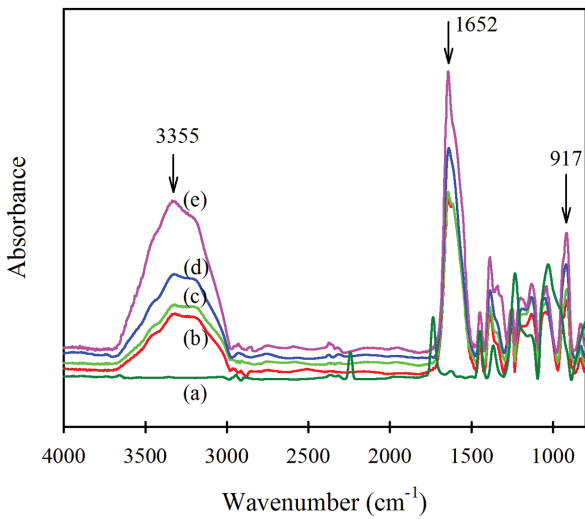


Figure 9. FTIR spectra of the PAN films treated with 8% hydrazine and various concentrations of HA; (a) 0 (untreated); (b) 1.2 M; (c) 1.8 M; (d) 2.4 M; (e) 3.0 M.

에 따라 1652 cm^{-1} 의 옥심의 -C=N 신축진동 밴드와²⁰ 917 cm^{-1} 의 N-O 신축진동으로 인한 밴드가²⁰ 점차 증가한 것으로 나타났다. 이를 통하여 HA가 PAN 필름에 도입되었음을 알 수 있다. 또한 3355 cm^{-1} 의 N-H 신축진동 밴드가²⁰ 나타난 것을 통해 PAN 필름과 히드라진과의 반응을 통해 아민기가 PAN 필름에 도입되었음을 확인할 수 있다.

이상의 실험을 통해서 히드라진 가교에 의해 PAN 필름의 형태를 유지하면서 동시에 HA를 효과적으로 반응시켜 형태 안정성을 갖는 친수성 PAN 필름이 제조되었다고 생각할 수 있다. 이러한 반응을 통하여 PAN 필름의 열적 거동에 변화가 있을 것이라고 생각하여 시료들의 열분해 거동을 측정하였다. Figure 10과 Figure 11은 히드라진과 HA로 동시 처리한 PAN 시료들을 각각 DSC와 TGA로 분석한 결과이다. 먼저 시료들의 분해를 DSC로 측정한 Figure 10을 보면, 미처리 PAN 필름(a)의 경우 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 흡열 피크가 나타나는데 이는 니트릴기의 고리화에²⁷ 의한 피크이다. 이 필름을 HA로만 처리하면(b), (a)보다 낮은 온도에서 고리화 피크가 나타나는데 이는 니트릴기가 HA와 반응하여 미처리 PAN에 비해 공액 이중결합을 쉽게 형성하여 고리화가 일어나기 용이해지기 때문이다.²⁵ 한편, HA와 히드라진을 동시에 처리한 경우(c)도 미처리 PAN 필름에 비해 낮은 온도에서 고리화로 인한 피크가 나타났는데, 이 또한 니트릴기가 히드라진 및 HA와 반응하여 더 쉽게 고리화가 형성될 수 있기 때문이다. 그런데 HA와 히드라진을 동시 처리하면 HA 단독 처리 시보다 다소 높은 온도에서 고리화 피크가 나타나는데, 이는 히드라진과의 반응에 의해 가교결합이 도입되어 PAN의 고리화가 방해받기 때문이다.²⁸⁻³⁰

Figure 11은 HA와 히드라진으로 동시 처리한 PAN 필름과

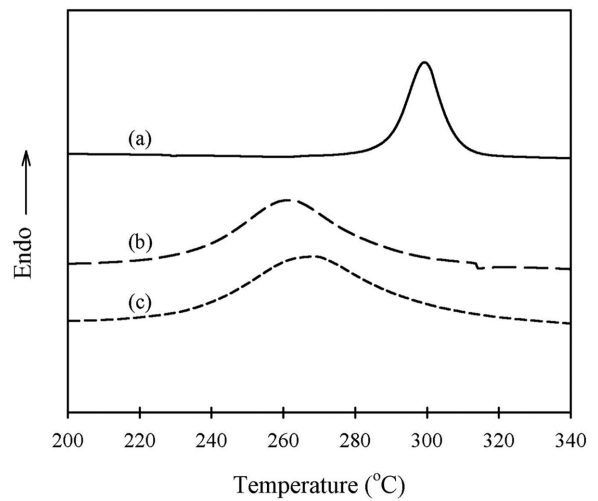


Figure 10. DSC heating curves of the PAN films treated with HA and/or hydrazine: (a) untreated PAN film; (b) treated with 3.0 M HA; (c) treated simultaneous with 8% hydrazine and 3.0 M HA solution.

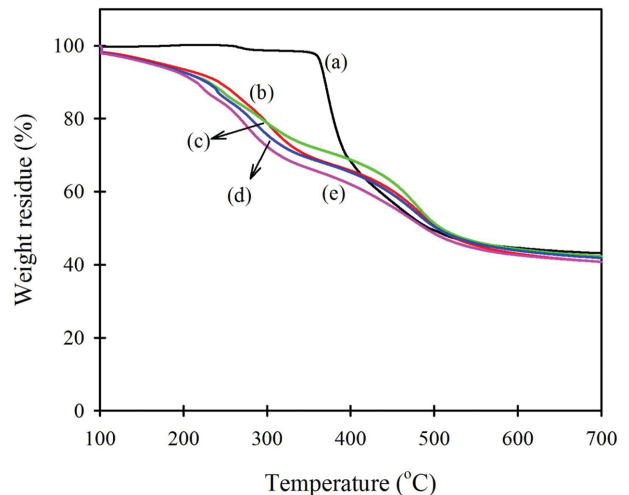


Figure 11. TGA curves of the PAN films treated simultaneously with 8% hydrazine and various concentrations of HA; (a) 0 (untreated); (b) 1.2 M; (c) 1.8 M; (d) 2.4 M; (e) 3.0 M.

미처리 PAN 필름을 TGA로 측정한 결과를 나타낸 것이다. (a)는 미처리 PAN 필름을, (b)는 히드라진 농도는 8%(w/v)로 고정하고 HA 농도를 1.2 M, (c) HA 1.8 M, (d) HA 2.4 M, (e) HA 3.0 M로 하여 처리한 시료들의 열분해 거동을 나타낸 것이다. 미처리 PAN 필름(a)의 경우 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 주 열분해가 일어나지만, HA와 히드라진으로 처리한 PAN 필름의 경우 전체적으로 미처리 PAN 필름에 비해서 더 낮은 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 1차 열분해가 일어나고, 이어서 $400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 2단계 열분해가 일어난다. PAN의 열분해는 결사슬의 고리화 및 탄소화가 진행되는 복잡한 반응이지만, Figure 10의 DSC 결과와 종합해 볼 때 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 1차 분해가

PAN의 고리화라고 판단된다. 일단 결사슬에서 고리화가 진행되면 PAN은 열안정성이 향상되는데, 이는 2단계 분해가 미처리 PAN의 분해보다 훨씬 높은 450 °C 부근에서 나타나는 것으로부터 알 수 있다. 한편, 히드라진과 동시 처리하는 HA 농도가 증가할수록 PAN 필름의 1단계 열분해 개시온도가 조금씩 낮아지는 경향을 나타내었지만 큰 차이는 아니었다.

결 론

PAN 필름에 친수성인 히드록시기와 아민기를 생성시키고 동시에 용매에서의 형태안정성을 향상시키기 위하여 HA와 히드라진을 단독 또는 함께 처리한 여러 시료들을 준비하고 이들의 특성들을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PAN 필름에 HA를 반응시키면 반응 조건에 따라 생성되는 히드록시기와 아민기의 양이 달라지며, 이들 기능이 많이 도입될수록 물에서의 형태안정성이 감소한다. PAN 필름을 히드라진으로 처리하면 가교결합이 생성되어 PAN의 용매인 DMF에서 용해되지 않고 팽윤되며, 반응양이 많아지면 DMF 팽윤도가 감소한다.

히드라진 처리 후 HA를 반응시키면 DMF 팽윤도는 감소하지만 친수성기를 도입시키기 어려워진다. 히드라진과 HA를 PAN 필름에 동시에 처리하면 가교결합에 의해 DMF 팽윤도가 감소하고 형태안정성이 향상되면서 효율적으로 친수성기를 도입시킬 수 있다. HA 및 히드라진으로 개질시킨 PAN 필름들의 고리화 온도는 미개질 시료보다 낮아진다.

감사의 글: 이 연구는 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업의 지원으로 수행되었음(과제번호 10042691).

참 고 문 헌

1. A. M. Summan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3057 (1999).
2. C. Xu, J. Du, L. Ma, G. Li, M. Tao, and W. Zhang, *Tetrahedron*, **69**, 4749 (2013).
3. K. Singh, C. Shah, C. Dwivedi, M. Kumar, and P. N. Bajaj, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 410 (2013).
4. N. Han, X. X. Zhang, X. C. Wang, and N. Wang, *Macromol. Res.*, **18**, 144 (2010).
5. F. Lian, J. Liu, Y. Xue, Z. Ma, and J. Liang, *Fib. Polym.*, **14**, 243 (2013).
6. I. Karacan and G. Erdogan, *Fib. Polym.*, **13**, 295 (2012).
7. S. Karaivanova and A. Badev, *Angew. Makromol. Chem.*, **140**, 1 (1986).
8. T. J. Xue, M. A. McKinney, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 193 (1997).
9. P. Bajaj, A. K. Agrawal, A. Dhand, and N. Kasturia & Hansraj, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **40**, 309 (2000).
10. J. Y. Kwon, B. G. Kim, and J. Y. Do, *Macromol. Res.*, **15**, 533 (2007).
11. I. Bunia, V. Neagu, and C. Luca, *React. Funct. Polym.*, **66**, 871 (2006).
12. G. R. Kiani, H. Sheikhoie, and N. Arsalani, *Desalination*, **269**, 266 (2011).
13. S. Zhao, G. Han, and M. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 431 (2010).
14. Y. H. Chen, C. Y. Huang, M. L. Roan, F. D. Lai, K. N. Chen, and J. T. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 570 (2010).
15. D. C. Sherrington, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 401 (1988).
16. S. Yan, M. Zhao, G. Lei, and Y. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 382 (2012).
17. D. H. Yang, H. S. Park, and Y. H. Kim, *Text. Sci. Eng.*, **49**, 9 (2012).
18. K. Saeed, S. Y. Park, and T. J. Oh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 869 (2011).
19. P. Bajaj, A. K. Agrawal, A. Dhand, and N. Kasturia & Hansraj, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **40**, 309 (2000).
20. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Chap 10-18, John Wiley & Sons, New York, 2004.
21. V. Popescu and E. I. Muresan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 13252 (2013).
22. B. Sha, J. Wang, L. Zhou, X. Zhang, L. Han, and L. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 4124 (2013).
23. Z. Wu, Y. Zhang, B. Wang, G. Qian, and T. Tao, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**, 923 (2013).
24. P. Kampalanonwat and P. Supaphol, *Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3619 (2010).
25. D. Y. Lee, S. H. Cho, Y. S. Kim, and Y. S. Lee, *Polym. Korea*, **37**, 592 (2013).
26. T. Godjevargova, A. Simeonova, and A. Dimov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 283 (2001).
27. E. C. Riqueza, A. P. de Aquiar, M. R. M. P. Aguiar, and L. C. S. Maria, *Polym. Bull.*, **55**, 31 (2005).
28. Z. Han, Y. Dong, and S. Dong, *Mater. Design*, **31**, 2784 (2010).
29. I. Karacan and G. Erdogan, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 937 (2012).
30. G. I. Nosova, A. V. Yakimanskii, N. A. Solovskaya, E. V. Zhukova, R. Y. Smyslov, A. R. Tameev, E. L. Aleksandrova, and T. V. Magdesieva, *Polym. Sci. Ser. B*, **53**, 16 (2011).