

산화된 폴리아크릴로니트릴 섬유유 의 인공근육 응용을 위한 염기/산 용액에서의 신장/수축 거동과 기계적 특성 연구

이영관* · 김상완 · 이경섭 · 조인희 · 이주화 · 이진우 · 김광진** · 남재도†

성균관대학교 응용화학부 고분자시스템공학전공, 고분자기술연구소,

*성균관대학교 응용화학부 화학공학전공, 고분자기술연구소, **네바다대학교 기계공학과

(2002년 3월 14일 접수, 2002년 6월 24일 채택)

A Study on Elongation/Contraction Behavior and Mechanical Properties of Oxy-Polyacrylonitrile(PAN) Fiber in Basic/Acidic Solution for Artificial Muscle Applications

Young Kwan Lee*, Sang Wan Kim, Kyung Sup Lee, In Hee Cho, Joo Hwa Lee, Jin Woo Lee, Kwang Jin Kim**, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, *Department of Chemical Engineering, Polymer Technology Institute, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

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

†e-mail: jdnam@skku.ac.kr

(Received March 14, 2002; accepted June 24, 2002)

요약: 순수한 PAN 섬유유 의 예비산화와 가수분해의 과정을 통하여 제조된 oxy-PAN은 염기와 산 용액에 담그었을 때 신장과 수축 거동을 보임이 알려져 있다. 본 연구에서는, 염기 (NaOH) 용액에서 약 30%의 신장과 산 (HCl) 용액에서 30~50%의 수축 거동을 관찰하였다. 기계적 특성에 대한 실험에서, oxy-PAN 섬유유가 수축되었을 때 향상된 기계적 특성을 나타내었다. 이러한 거동과 기계적 특성은 인체의 근육과 선형 구동체의 그것들과 유사하였다. NaOH와 HCl 용액에서 oxy-PAN 섬유유의 길이가 변화하는 중요한 요인으로는 친수화 또는 소수화 구조의 전환에 의한 영향이다. 다른 요인으로는 oxy-PAN 섬유유와 용액간의 이온과 물의 교환, 이온의 농도차에 의한 삼투압 등이 영향을 준다. Oxy-PAN 섬유유 의 신장 및 수축과 기계적 특성에 영향을 미치는 여러 가지 요인들을 규명하기 위한 보다 많은 연구가 필요하지만, 본 연구실에서 제조된 oxy-PAN 섬유유가 인공 근육 및 선형 구동체로 적용될 수 있는 충분한 가능성이 있음을 제시한다.

ABSTRACT: Oxy-PAN fiber prepared from the preoxidation and saponification of raw PAN fiber is known to elongate and contract when immersed in basic and acidic solutions, respectively. In this study, about 30% elongation in NaOH solution and 30~50% contraction in HCl solution have been observed. In mechanical test, the mechanical properties of oxy-PAN fiber in the contracted state was stronger than that in the elongated state. These behaviors and mechanical properties are compared to those of living muscle and linear actuator. The change of length in NaOH and HCl solutions is due to switching between a hydrophilic and a hydrophobic structure. Other reasons are exchange of ion and water in/out of oxy-PAN fiber, and osmotic pressure difference associated with relevant ions. Much studies are needed to clarify the effective factors on but the oxy-PAN fiber's elongation/contraction behavior and mechanical properties, but the oxy-PAN fiber prepared in our laboratory has a sufficient potential for application as artificial muscle and linear actuator.

Keywords: oxy-PAN fiber, elongation, contraction, artificial muscle, linear actuator.

서 론

20세기 초반부터, 많은 연구자들이 경량화된 마이크로 크기의 초소형 장치를 개발하기 위한 연구를 시작하였다. 또한, 고분자 산업은 1970년대 이후부터 새로운 성질의 고성능 고분자 물질을 개발하기 시작하였으며, 몇몇 고분자들은 기존의 금속, 무기 물질들을 대체할 수 있도록 고안되어, 전기, 전자재료로서의 응용 가능성에 대해 연구되어지고 있다.^{1,2} 초소형, 경량화된 장치를 개발함에 있어서, 전통적인 금속 물질인 모터, 솔레노이드, 형상기억합금, 전기활성 세라믹 등을 구동체로 사용하기에는 높은 가격과 복잡한 가공성, 소비전력 등의 한계점이 있으므로 대체 재료의 필요성이 요구되고 있다. 이러한 연구분야 중 고분자를 구동체로 적용시키기 위한 연구가 활발히 되어지고 있다.^{3,4}

전기활성 고분자는 유전성 고분자, 카본나노튜브, 고분자 겔, 전도성 고분자, 이온교환 고분자-금속복합체 등이 있다. 생체적합성 고분자 겔을 사용하여 DDS (drug delivery system) 등의 분야에서 구동체로의 적용을 시도하고 있다. 고분자 겔은 용매 내에서 망상구조로 연결이 되어 pH, 열, 빛, 전기 등의 변화에 의해 이온들이 가교 결합된 고분자 겔의 내부와 외부로 이동하여 부피 변화를 일으킨다. 알려진 바에 의하면 1000배 이상의 부피변화를 보이는 물질도 있으며,⁵ 생체적합성 고분자는 인체내의 장기 및 의료가기분야에 널리 사용될 수 있다는 장점이 있다.⁶ 그러나, 이온의 늦은 확산속도로 인한 낮은 반응속도와 특정 수용액 상에서 구동되어야 한다는 단점을 지니고 있다.

고분자 전해질 겔은 전기적인 신호에 의해 고분자가 신장과 수축 거동을 보이는 겔 형태의 물질을 총칭하는 용어이다. 이러한 고분자들은 대개 큰 부피의 변화를 나타내며 단시간의 전기적인 신호에 의해서 수축과 이완이 될 수 있는 가능성을 지니고 있다. Polyacrylamide (PAM), poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid), poly(2-acrylamide-2-methylpropane) sulfonic acid 등이 이러한 고분자 전해질 겔에 속한다.⁷⁻¹⁰ 그 중 polyacrylonitrile (PAN)으로부터 제조되어진 PAN 섬유유는 다른 고분자 전해질 겔들 보다 기계적으로 강하고 부피의 변화가 훨씬 크기 때문에

인공 근육과 선형 구동체로써 응용될 잠재적인 특성을 가지고 있다. 이러한 이유로 지금까지 PAN 섬유유에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다.

이미 여러 사람들에 의해 PAN 섬유유의 제조방법은 잘 알려져 있다. 대표적으로, S. Umemoto가¹¹ 제시한 방법으로 PAN 섬유유를 220~250 °C에서 열처리를 해준 후 강한 염기 용액으로 가수분해하는 방법이다. 이를 흔히 oxy-PAN 섬유유라고 한다. 일반적으로 oxy-PAN 섬유유는 염기 용매에서 신장하고, 산 용매에서 수축하는 거동을 나타낸다.^{12,13}

NaOH와 HCl 용액에서 oxy-PAN 섬유유의 길이가 변화하는 중요한 요인은 Schreyer 등이¹⁴ 설명한 염의 형성과 파괴에 기인한다. Figure 1에 나타난 것처럼 NaOH 용액에서, oxy-PAN 섬유유의 카르복시기 용액에 존재하는 수산화이온(OH⁻)의 영향으로 인하여 -COO⁻인 염의 형태로 되면서 친수성을 가지게 되어 물을 흡수하게 된다. 반면에, HCl 용액에서는 형성되어 있던 염이 용액내에 존재하는 수소 이온(H⁺)과의 결합으로 인해 소수성을 가지게 되므로 oxy-PAN 섬유유가 흡수하고 있던 물을 용액으로 방출하며 수축되는 것이다. 다른 요인으로는 oxy-PAN 섬유유와 용액간의 이온 교환과 이온과 물의 교환, 이온의 농도차에 의한 삼투압의 작용, 그리고 콜로이드 힘 등이 영향을 미친다.¹⁵

Oxy-PAN 섬유유의 기계적인 특성을 관찰한 결과, NaOH 용액에서 oxy-PAN 섬유유가 견딜 수 있는 최대 하중은 농도가 증가함에 따라 커다란 차이는 없었

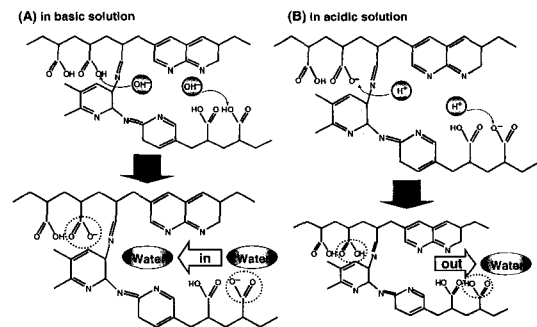


Figure 1. The mechanism for elongation and contraction behavior of oxy-PAN fiber in basic and acidic solutions. Oxy-PAN elongates when exposed to hydroxyl ion(OH⁻) in solution and contracts when exposed to proton(H⁺) in acidic solution.¹⁵

지만 약간씩 증가하였다. 하중에 대한 변형 역시 같은 경향으로 증가함을 관찰하였다. HCl 용액에서는 oxy-PAN 섬유는 길이가 농도가 증가함에 따라 더욱 수축됨을 나타내었는데, 기계적 특성 또한 농도에 따른 변화를 나타내었다. 0.5 N HCl 용액에서 가장 낮은 수치의 하중과 변형율을 나타내었고, 용액의 농도가 1.0 N에서 2.0 N으로 증가할수록 하중과 변형율의 수치는 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

Oxy-PAN 섬유가 인공 근육 및 선형 구동체에 적용되기 위해서 주위 환경에 따른 충분한 신장과 수축의 거동과 기계적인 특성을 만족시킬 수 있어야 한다. 본 연구에서는, oxy-PAN 섬유를 농도가 다른 염기와 산 용액에 담겼을 때의 신장과 수축 거동 및 기계적인 특성을 측정하여 인공 근육 및 선형 구동체로의 적용 가능성을 확인하고자 한다.

실 험

Oxy-PAN 섬유의 제조 본 연구에서는, 순수한 PAN 섬유(한일합섬, 직경: 200 μm , 1,000개의 단일사 (6 μm)로 구성)를 사용하여 oxy-PAN 섬유를 제조하였다. Oxy-PAN 섬유는 기존에 밝혀진 예비산화와 가수분해의 방법을 사용하여 제조하였다.^{16,17} 먼저, PAN 섬유를 공기하에서 오븐에 넣고 2시간 동안 240 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 서냉시켰다. 그리고, 가수분해시키기 위하여 1.0 N NaOH 수용액에 담구어 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 끓이고 다시 서냉시켜 oxy-PAN 섬유를 제조하였다. 위의 과정들을 통하여 제조된 oxy-PAN 섬유들의 표면에 과도하게 묻어있는 나트륨 이온(Na^+)과 불순물을 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 세척하였고, 이때를 초기 상태로 정하였다.

NaOH와 HCl 용액에서 Oxy-PAN 섬유의 길이 및 직경의 변화 측정. 실험에 사용된 염기, 산 용액은 NaOH와 HCl을 사용하여 0.5, 1.0, 2.0 N의 농도로 제조하였다. 농도가 다른 NaOH와 HCl 용액에서 oxy-PAN 섬유의 길이 및 직경의 변화를 측정하였다. 먼저, NaOH 용액에 oxy-PAN 섬유를 담구어 5분 동안 방치한 후에 그 변화를 측정하였다. 다음으로 NaOH 용액에 담구었던 oxy-PAN 섬유를 HCl 용액에 담구어 5분 동안 방치한 후에 그 변화를 측정하였으며, 이러한 과정을 자기 다른 농도의 용액에 대하여 실험을 수행

하였다. 길이의 측정은 오차를 최소화하기 위한 방법으로 시편의 한쪽 끝을 핀셋으로 들고 있는 상태에서 측정을 하였다. 또한, 각각의 단계에서 단일사의 두께를 광학현미경 (Sometch vision, Korea)을 사용하여 관찰함으로써, oxy-PAN 섬유의 직경의 변화를 측정하였다. 길이 및 직경의 변화율은 다음의 식 (1)을 이용하여 나타내었다.

$$\text{Change of State (\%)} = \frac{\text{Final state} - \text{Initial state}}{\text{Initial state}} \times 100 \quad (1)$$

NaOH와 HCl 용액에서 Oxy-PAN 섬유의 기계적 특성 측정. Oxy-PAN 섬유의 기계적 특성을 측정하기 위하여 각각의 NaOH와 HCl 용액에서 꺼낸 oxy-PAN 섬유의 길이를 측정하고 한쪽 끝을 매달아서 고정을 시킨다. 다른 한쪽 끝에 무게추를 사용하여 oxy-PAN 섬유에 가해지는 하중을 연속적으로 변화시키면서 길이의 변화를 측정하였다. 가해지는 하중의 변화에 대한 길이 변화 및 oxy-PAN 섬유가 견디는 최대 하중으로 기계적 특성을 측정하였다.

결과 및 고찰

Oxy-PAN 섬유의 제조. 순수한 PAN 섬유를 예비산화와 가수분해의 과정을 통하여 oxy-PAN 섬유를 제조하였다. 예비산화의 과정에서, PAN 섬유는 내부 사슬들의 고리화 및 가교에 의해 선형 사슬구조에서 2차원적인 망상구조로 변화된다. NaOH 용액을 이용한 가수분해를 통하여 가교된 PAN 섬유 내의 남아있는 시아노기들이 카르복시기로 변환된다. Oxy-PAN 섬유는 피리딘 고리와 카르복시기와 같은 양이온기와 음이온기를 모두 포함하고 있다. 각각의 과정에 따른 PAN 섬유의 구조 변화를¹¹ Figure 2에 나타내었다.

NaOH와 HCl 용액에서 Oxy-PAN 섬유의 길이 및 직경의 변화. Oxy-PAN 섬유의 길이 및 직경이 NaOH 용액에서 늘어나며 HCl 용액에서 줄어드는 현상을 실험을 통하여 관찰할 수 있었다. 그 결과를 Table 1에 정리하였다. NaOH 용액에서는 농도에 따라 커다란 차이는 보이지 않지만, 증가하는 정도는 감소하는 경향을 나타내었다. HCl 용액의 농도에 따라 oxy-PAN 섬유가 현저히 수축되는 결과를 보이고 있다. 길이와

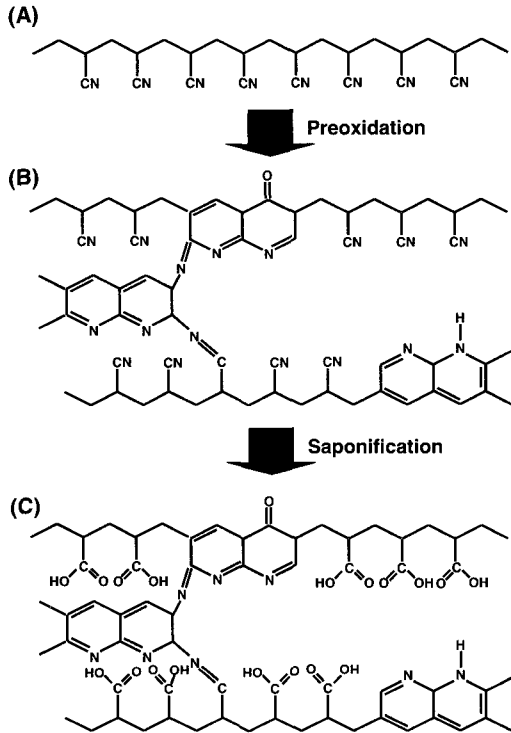


Figure 2. Schematic illustration of the structure of PAN fiber. (A) pure PAN fiber, (B) preoxidated PAN fiber, and (C) saponified PAN fiber.

직경의 변화로부터 계산된 부피의 변화 또한 같은 경향을 보임을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 길이의 변화를 측정하는 과정과 oxy-PAN 섬유의 길이가 변화하는 모습을 나타내었다. 중력에 의하여 섬유가 굽힘이 없이 퍼지는 모습을 보이고 있다. 즉, 수분이 중력에 의하여 아래로 추출되면

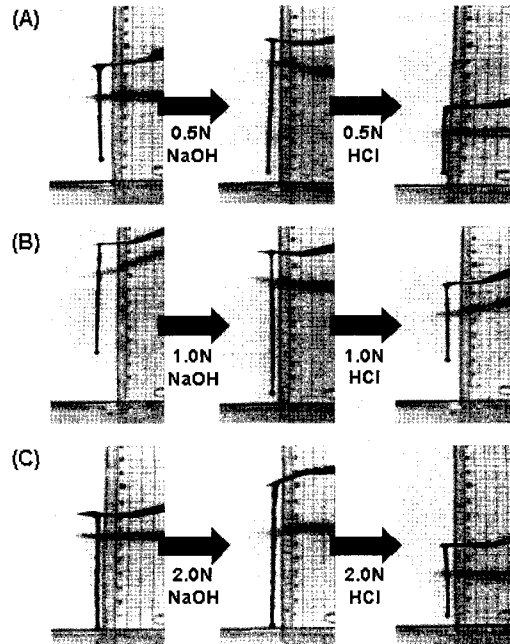


Figure 3. Experimental procedures for measurement of the elongated and contracted oxy-PAN fiber in NaOH and HCl solutions. (A) 0.5, (B) 1.0, and (C) 2.0 N solution.

서 섬유가 굽힘이 신장되어 일정한 평형상태를 만들어준다. 여러 가지의 섬유를 측정하였을 때 거의 일정한 결과가 얻어지며 오차를 최소화할 수 있었다.

NaOH 용액에서 oxy-PAN 섬유의 길이는 28~32% 정도 신장되었고, 용액의 농도가 증가함에 따라 길이의 변화율은 점차 감소하는 현상이 관찰되었다. HCl 용액에서 수축된 oxy-PAN 섬유의 경우에는 용액의 농도 차이에 따라 30~48% 정도 수축되는

Table 1. Change of State and Mechanical Properties for Elongated and Contracted Oxy-PAN Fiber in NaOH and HCl Solutions

		change of length (%)	change of diameter (%)	change of volume (%)	max.load (gf)	max. stress (KPa)	max. elongation (%)
NaOH	0.5 N	32.4 ± 1.2	62.5 ± 2.3	249.6 ± 13.0	1.0 ± 0.2	0.7 ± 0.2	73.8 ± 9.8
	1.0 N	31.3 ± 2.1	51.2 ± 3.1	200.2 ± 17.2	1.5 ± 0.4	1.2 ± 0.3	91.1 ± 11.2
	2.0 N	28.1 ± 0.9	43.8 ± 1.8	164.9 ± 8.6	1.7 ± 0.2	1.4 ± 0.2	126.7 ± 7.5
HCl	0.5 N	-29.7 ± 1.4	-25.0 ± 1.5	-110.3 ± 7.1	2.5 ± 0.3	7.4 ± 0.9	242.4 ± 10.1
	1.0 N	-35.1 ± 1.2	-39.0 ± 2.7	-153.7 ± 9.5	5.2 ± 0.2	26.0 ± 1.2	390.9 ± 8.7
	2.0 N	-48.6 ± 2.4	-53.9 ± 2.5	-239.8 ± 16.8	8.1 ± 0.4	60.2 ± 3.0	517.9 ± 6.9

Note. Values are means ± SD (n=5).

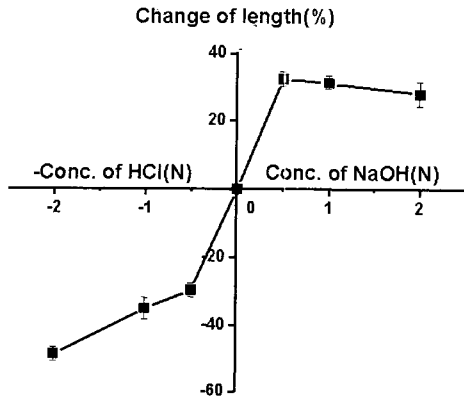


Figure 4. Change of length for the elongated and contracted oxy-PAN fiber in NaOH and HCl solutions.

뚜렷한 차이를 보였다. 용액의 농도가 증가할수록 더욱 수축되는 현상을 보임을 관찰하였다. 이 결과를 정리한 것이 Figure 4이다. 일반적으로 알려진 바에 의하면, NaOH 용액의 농도가 증가할수록 oxy-PAN 섬유 길이 증가한다. 본 실험의 세가지 경우 모두 순수한 물의 경우보다 길이가 증가하지만, NaOH 용액의 농도가 증가할수록 oxy-PAN 섬유의 길이 변화율은 오히려 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 사실은 농도의 범위, 가수분해된 정도, 그리고 삼투압 현상 등이 영향을 미친다고 생각된다. 이에 대한 자세한 논의는 본문의 뒤에서 계속한다.

NaOH와 HCl 용액에서 oxy-PAN 섬유의 길이 변화와 같은 경향으로 직경의 변화가 있었다. 각각의 단계에서 광학현미경으로 단일사의 직경을 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. 섬유내에 흡수된 물의 증발로 인한 직경의 감소를 방지하기 위하여 용액에서 꺼낸 직후 관찰을 하였다. Oxy-PAN 섬유의 단면은 원에 가까운 형태이므로 관찰된 단일사의 직경 변화로부터 섬유 전체의 직경 변화를 계산할 수 있다. 관찰된 섬유내의 단일사들은 거의 같은 직경을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 각각의 경우 변화율이 있어서 1.5~3.0%의 오차를 나타내었다.

길이의 변화와 같이 NaOH 용액에서 직경의 증가가 관찰되었고, HCl 용액에서 직경의 감소가 관찰되었다. 직경이 변화하는 정도는 길이의 변화와 같은 경향으로, NaOH 용액의 농도 차이에 따른 커다란 차

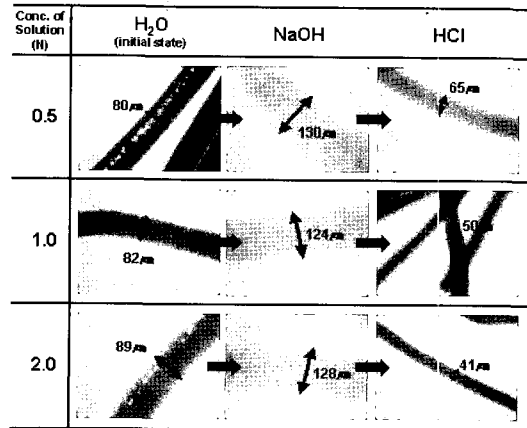


Figure 5. Optical micrographs of monofilament when oxy-PAN fiber was immersed in NaOH and HCl solutions, respectively ($\times 800$).

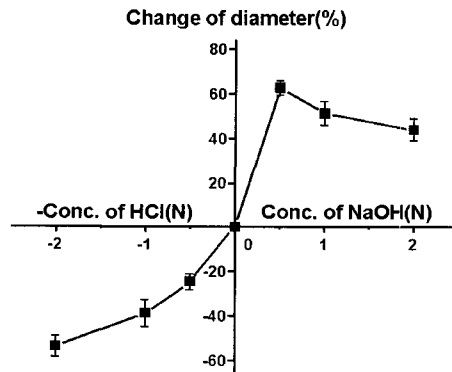


Figure 6. Change of diameter for the elongated and contracted oxy-PAN fiber in NaOH and HCl solutions.

이는 관찰되지 않았고, 용액의 농도가 증가할수록 직경의 증가율은 감소하였다. HCl 용액의 농도가 증가함에 따라 oxy-PAN 섬유의 직경이 현저히 감소하는 결과를 관찰하였다. 이 결과를 정리한 것이 Figure 6이다. 이렇게 측정된 길이와 직경으로부터 섬유의 평균 부피를 계산할 수 있는데, 이 결과가 Table 1에 정리되어 있다. NaOH 용액에서 길이의 변화율은 유사하지만, 직경의 변화는 현저한 차이를 보인다. 따라서, 각각의 oxy-PAN 섬유의 부피 변화율은 용액의 농도에 따라 차이를 나타내며 농도가 증가할수록 변화되는 정도는 감소하는 경향을 나타내었다. 섬유는 방사단계에서 이방성을 갖게 된다. Oxy-PAN의 길

이와 직경의 변화에 대한 실험에서, 길이는 연신축 방향으로의 변화이며 직경은 연신축 직각 방향으로의 변화이므로 직경의 변화가 현저히 나타난다. 또한, NaOH 용액에서는 단면의 팽창이 길이의 경우에 비하여 크게 일어나며 HCl 용액에서는 단면과 직경의 수축이 거의 유사하게 나타나는 것을 확인하였다.

본 연구에서, 용액의 농도의 차이에 의한 oxy-PAN 섬유유 의 길이 및 직경의 변화율을 살펴 보았다. 서론에서 설명한 염의 형성과 파괴가 주요 원인으로 작용하지만, NaOH 용액에서의 경우를 살펴보면 또 다른 중요한 원인이 작용하고 있음을 생각할 수 있었다. 일반적인 이론에 의하면, 용액의 농도가 증가할수록 친수성이 증가하여 더욱 큰 길이 및 직경의 변화를 나타내게 된다. NaOH 용액의 농도가 증가함에 따라 길이는 약간의 감소하는 현상에 대한 여러 가지 원인들을 논의한 결과 삼투압 원리를 본 연구에 적용하였다. Donnan의 이온균형에 관한 이론에¹⁸ 따르면 막을 경계로 이온의 농도차가 발생하였을 때, 삼투압에 의하여 이온 및 물이 이동하여 농도의 균형을 이루게 된다. Figure 7에 NaOH와 HCl 용액에 oxy-PAN 섬유유를 담근 경우 이온과 물의 이동을 나타내었다.

NaOH 용액에 oxy-PAN 섬유유를 담그었을 때, 용액에 비하여 oxy-PAN 섬유유 의 내부는 상당히 높은 나트륨 이온(Na^+) 농도를 가지게 된다. 그 결과 삼투압의 원리에 의해 농도의 균형을 이루기 위해 물이 oxy-PAN 섬유유 의 표면을 경계로 하여 용액에서 oxy-PAN 섬유유 의 내부로 이동하게 된다. 삼투압의 크기와 이에 의하여 이동하는 물의 양은 oxy-PAN 섬유유와 용액의 농도차에 의해 결정이 되는데, 용액이

저농도 (0.5 N)일 때 oxy-PAN 섬유유 내부의 농도와 가장 큰 농도차가 생기므로 상대적으로 많은 양의 물이 oxy-PAN 섬유유 내부로 이동하게 된다. 반면에 용액의 농도가 증가할수록, oxy-PAN 섬유유와 용액의 농도차는 감소하여 저농도인 경우에 비해 상대적으로 낮은 삼투압이 형성되므로 적은양의 물이 oxy-PAN 섬유유 내부로 이동하여 낮은 길이 및 직경의 변화를 나타내게 된다. HCl 용액에 oxy-PAN 섬유유를 담그었을 경우에는, 일단 oxy-PAN 섬유유가 포함하고 있는 나트륨 이온(Na^+)이 HCl 용액에 존재하는 과도한 염화 이온(Cl^-)의 영향으로 용액으로 이동하여 염을 형성하게 된다. 극단적으로, oxy-PAN 섬유유가 용액으로 나트륨 이온을 모두 방출하게 된 경우를 생각하면, oxy-PAN 섬유유 의 내부는 물만을 포함한 상태이고, 용액에는 아직도 많은 양의 염화 이온이 존재하게 된다. 이 때, 삼투압의 원리를 적용한다면 HCl 용액의 농도가 증가할수록, oxy-PAN 섬유유 의 내부와 용액의 농도차는 증가하게 되어 더욱 많은 양의 물이 용액으로 빠져 나올 것을 예상할 수 있다. 이러한 예상은 본 연구의 실험결과와 일치한다.

NaOH와 HCl 용액에서 Oxy-PAN 섬유유의 기계적 특성.

NaOH와 HCl 용액에 담근 후 꺼낸 oxy-PAN 섬유유가 견딜 수 있는 최대 하중과 신장된 길이를 Table 1에 나타내었고, oxy-PAN 섬유유에 연속적인 하중을 가하면서 변화하는 길이를 Figure 8에 나타내었다. Oxy-PAN 섬유유는 고무와 매우 유사한 기계적 특성을 가지고 있음을 보여주었다. Oxy-PAN 섬유유가 신장될수록 탄성 계수가 커지는 경향을 실험을 통하여 관찰하였다.

NaOH 용액에서 oxy-PAN 섬유유가 견딜 수 있는 최대 하중은 농도가 증가함에 따라 커다란 차이는 없었지만 점차 증가하였다 (Figure 8 A, B, C). 하중에 대한 변형 역시 같은 경향으로 증가함을 보이고 있는데, 0.5 N NaOH 용액에서는 oxy-PAN 섬유유가 가장 많이 신장되어 있는 상태이기 때문에 하중과 변형률에서 가장 작은 수치를 나타내었고, 그에 비하여 2.0 N NaOH 용액에서는 보다 적게 신장된 결과로 인하여 하중과 변형률에서 낮은 농도에서보다 증가하는 수치를 나타내게 됨을 알 수 있었다. Figure 4에서, HCl 용액에서는 oxy-PAN 섬유유의 길이 변화가 농도가 진해짐에 따라 더욱 수축됨을 나타내었는데, 기계적

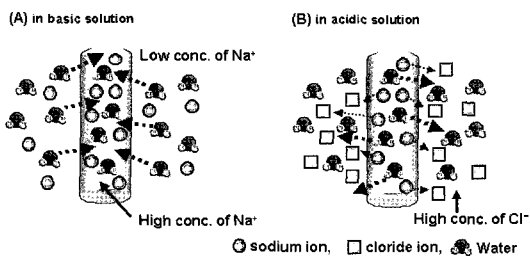


Figure 7. The exchange of ions and water in/out of oxy-PAN fiber in (A) NaOH and (B) HCl solution.

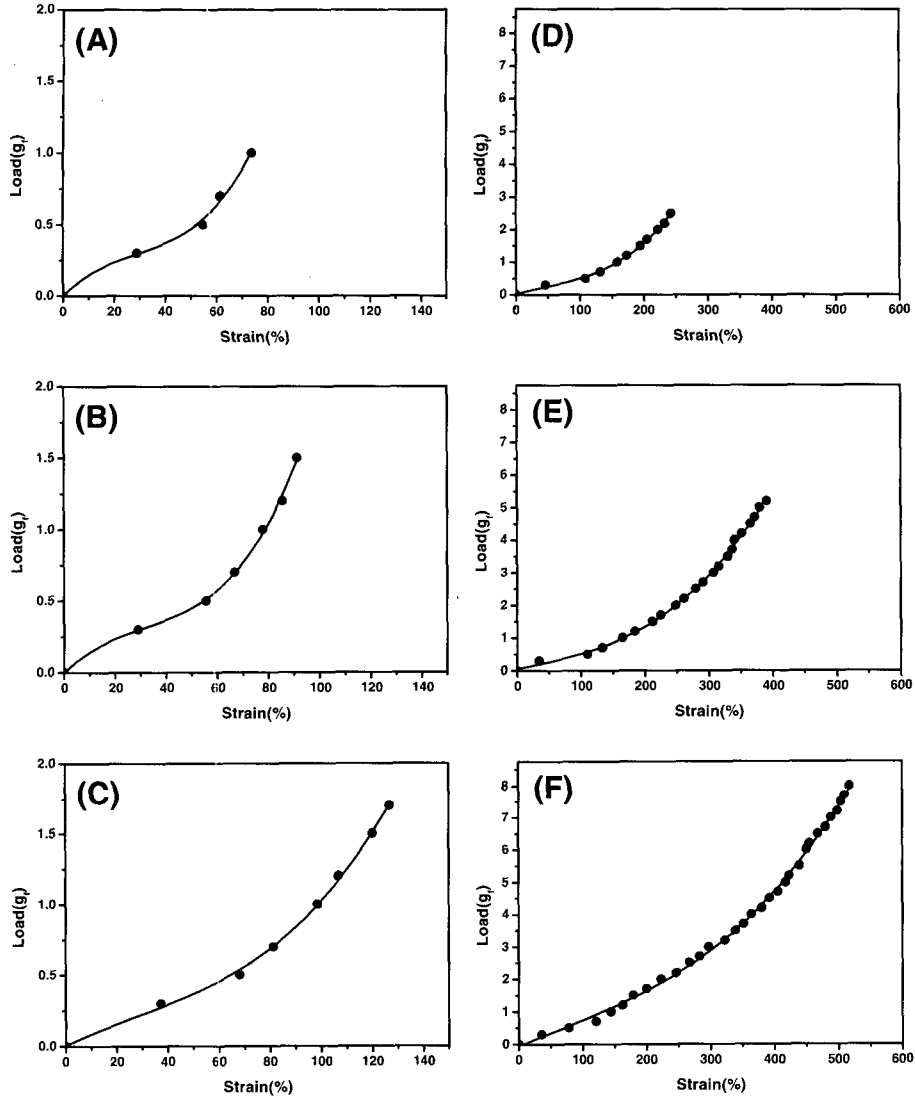


Figure 8. Load-Strain Relationship for the elongated and contracted oxy-PAN fiber in (A) 0.5 N NaOH, (B) 1.0 N NaOH, (C) 2.0 N NaOH, (D) 0.5 N HCl (E) 1.0 N HCl, and (F) 2.0 N HCl solution.

특성 또한 농도에 따른 변화가 명확히 나타남을 확인하였다 (Figure 8 D, E, F). 0.5 N HCl 용액에서 가장 낮은 수치의 하중과 변형율을 나타내었고, 용액의 농도가 1.0 N에서 2.0 N으로 증가할수록 하중과 변형율의 수치는 크게 증가함을 확인할 수 있었다. Figure 9에서는 용액의 농도에 따른 최대 하중과 최대 연신율을 도식화하였다. NaOH 용액의 농도가 증가함에 따라 그 값들은 점차 감소하지만 큰 차이는

나타나지 않았다. 반면에 HCl 용액에서는 농도가 증가함에 따라 그 값들이 현저히 증가함을 나타내었으며 각각의 경우에 있어서 많은 차이를 나타내었다.

이상의 결과와 같이, NaOH와 HCl 용액에서 상당히 다른 기계적 특성을 보이는 원인으로 환경에 따라 변화하는 oxy-PAN 섬유 구조와 연관되는 분자간 상호작용을 생각할 수 있다. 우리는 용액의 종류에 따라서 길이 및 직경이 변화하는 실험을 통하여 oxy-

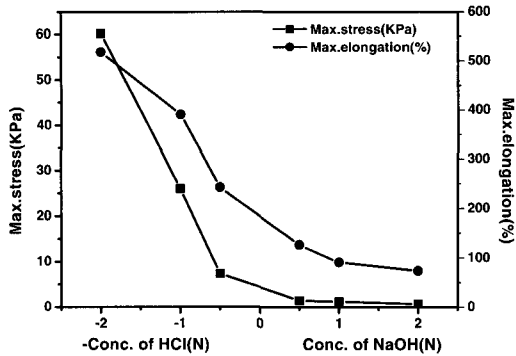


Figure 9. Maximum load and elongation for the elongated and contracted oxy-PAN fiber in NaOH and HCl solutions.

PAN 섬유가 연질의 망상구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그러한 관점에서 볼 때, oxy-PAN 섬유로부터의 물과 이온의 유입과 방출은 분자간 상호작용에 영향을 미친다.¹⁹ 유입되는 물의 양이 많을수록 그 영향은 더욱 증가하여 oxy-PAN 섬유의 기계적 특성이 약해지게 된다. NaOH 용액에서의 실험은 이러한 사실과 매우 일치한다. 반면에, HCl 용액에 oxy-PAN 섬유를 담그었을 경우는 물이 섬유의 내부로부터 용액으로 빠져나가게 되면서 섬유의 내부에서 분자간 상호작용이 가능하게 된다. 이 경우에는 HCl 용액의 농도가 증가함에 따라서 그에 상응하는 차이의 물이 빠져나가므로 oxy-PAN 섬유의 기계적 특성 또한 현저히 증가하게 된다. 이러한 이유로 인하여, HCl 용액에서 수축된 oxy-PAN 섬유가 NaOH 용액에서 신장된 것에 비하여 큰 수치의 하중과 변형율을 가지며 HCl 용액의 농도가 증가할수록 그 수치의 변화가 현저히 나타나게 되는 것이다.

일반적으로, 인체내의 골격근은 수축과 이완시에 약 30%의 길이변화를 나타낸다.²⁰ 본 연구실에서 제조된 oxy-PAN 섬유의 경우에도 유사한 변화를 나타내었다. PAN으로 제조된 인공근육의 경우는 다른 고분자 전해질 겔에 비하여 강한 기계적 특성을 가지고 있다고 알려져 있으며,¹⁹ 본 연구실에서 제조된 oxy-PAN 섬유의 경우 수축시에 크게 증가하는 기계적인 특성을 가짐을 실험을 통하여 확인하였다. 이러한 사실은 우리가 제조한 oxy-PAN 섬유가 인공근육 및 선형 구동체로 사용될 수 있는 가능성을 제

시하여 준다.

결론

순수한 PAN 섬유를 사용하여 예비산화와 가수분해의 과정을 통하여 oxy-PAN 섬유를 제조하였다. 본 연구실에서 제조된 oxy-PAN 섬유의 경우, 염기 용매에서 28~32% 정도 신장되며 산 용매에서 30~48% 정도 수축되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 인공근육과 선형 구동체가 주위의 화학적 변화에 따라 신장과 수축을 반복하는 현상과 매우 유사하고, 변형되는 정도에 있어서도 충분한 변화를 나타내었다. 기계적인 특성에 대한 결과는 oxy-PAN 섬유가 산 용매에서 수축되었을 때, 연신되는 정도와 견딜 수 있는 하중은 염기 용매에서 신장된 oxy-PAN 섬유에 비하여 3배 이상이었다. 보다 많은 연구가 필요하겠지만, 염기와 산 용매에서 신장 및 수축 거동을 보임과 수축되었을 때 큰 힘을 가진다는 것은 인공근육과 선형 구동체로의 적용 가능성을 제시하여 주었다.

참고 문헌

1. J. M. Tour, *Adv. Mater.*, **6**, 3 (1994).
2. J. Ricka and T. Tanaka, *Macromolecules*, **18**, 83 (1985).
3. Y. Bar-Cohen, S. Leary, M. Shahinpoor, J. O. Harrison, and J. Smith, *Proc. of SPIE*, **3669**, 57 (2000).
4. Furukawa and J. X. Wen, *Japanese J. Appl. Physics*, **23**(9), 677 (1984).
5. T. Tanaka, *Scientific American*, **244**, 124 (1981).
6. H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Net.*, **22**, 1 (1987).
7. P. E. Grimsbaw, J. Nussbaum, A. Grodzinsky, and M. J. Yarmush, *Chem. Phys.*, **93** (6), 4462 (1990).
8. T. Shiga, and T. Kuranchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2305 (1990).
9. M. Doi, M. Matsumoto, and Y. Kirose, *Macromolecules*, **24**, 5504 (1992).
10. I. R. Herbert, A. Tipping, and Z. Bashir, *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1459 (1992).
11. S. Umemoto, N. Okui, and T. Sakai, "Polymer

- Gels”, ed. by D. DeRossi, p. 257, Plenum Press, New York, 1991.
12. T. Matsumura, S. Umemoto, N. Okui, and T. Sakai, *Reports on Progress in Polym. Phys. in Japan*, **30**, 323 (1987).
 13. S. Umemoto, Y. Itoh, N. Okui, and T. Sakai, *Reports on Progress in Polym. Phys. in Japan*, **31**, 295 (1988).
 14. H. B. Schreyer, M. Shahinpoor, and K. J. Kim, *Proc. of SPIE/Smart Structures and Materials/Electroactive Polymer Actuators and Devices*, **3669**, 192 (1999).
 15. M. Shahinpoor, K. J. Kim, and H. B. Schreyer, *Proc. of SPIE/Smart Structures and Materials/Electroactive Polymer Actuators and Devices*, **3987**, 243 (2000).
 16. M. Miyachi and R. D. Andrews, *Appl. Polym. Symposia*, **25**, 127 (1974).
 17. G. F. Fanta, *J. Polym. Sci.*, **24**(9), 2015 (1979).
 18. P. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
 19. H. B. Schreyer, N. Gebhart, K. J. Kim, and M. Shahinpoor, *Biomacromolecules*, **1**, 642 (2000).
 20. S. Hatano, *J. Mechanochem. & Cell Motility*, **1**, 75 (1972).