Journal of Radiation Industry 10(1) : 1~5(2016)

양성자 조사된 폴리아크릴로니트릴 필름의 광학적 특성

이화수[1] · 백가영[1] · 정진묵[1] · 황인태[2] · 정찬희[2] · 신준화[2] · 최재학[1,*]

[1]충남대학교 고분자공학과, [2]한국원자력연구원 공업환경연구부

Optical Properties of Proton-irradiated Polyacrylonitrile Film

Hwa-Su Lee[1], Ga-Young Baek[1], Jin-Mook Jung[1], In-Tae Hwang[2], Chan-Hee Jung[2], Junhwa Shin[2] and Jae-Hak Choi[1,*]

[1]*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University*
[2]*Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute*

Abstract - In this study, the effect of high-energy proton irradiation on the optical properties of polyacrylonitrile (PAN) films was investigated. PAN thin films spin-coated on a substrate were irradiated 150 keV proton ions at various fluences. The changes in the chemical structure and optical properties were investigated by FT-IR and UV-vis spectroscopy. The results of the FT-IR analysis revealed that the cyclization reaction took place by proton irradiation and the degree of cyclization increased with an increasing fluence. Based on the UV-vis analysis, the optical band gap of PAN decreased from 2.84 to 2.52 eV with an increasing fluence due to the formation of carbon clusters by proton irradiation. In addition, the number of carbon atoms per carbon cluster and the number of carbon atoms per conjugation length were found to be increased with an increasing fluence.

Key words : Proton irradiation, Polyacrylonitrile, Optical band gap, UV-vis spectroscopy

서 론

고분자 재료의 특성을 향상시키기 위한 다양한 방법들 중 전자빔, 감마선, 이온빔 등의 고에너지 방사선을 이용하는 방법은 친환경적이며 에너지 소모가 적은 방법으로 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 고에너지 방사선 조사에 의하여 고분자 재료에 자유 라디칼이 발생되며, 자유 라디칼의 이차 반응에 의하여 가교, 분해 등 다양한 화학반응이 일어나게 된다(Kondyurin and Bailek 2008; Makuuchi and Cheng 2012).

이러한 고에너지 방사선 중에서 이온빔은 높은 선형에너지 전달 능력과 직진성이 우수하여 고분자 재료의 표면 개질 등에 많이 활용되고 있다. 이온빔이 고분자 재료에 조사되면 가교, 분해 등의 화학반응뿐만 아니라, 탈수소화, 고리화 등을 통하여 sp2 혼성화 구조를 갖는 탄소 집합체가 형성되며, 이온빔 조사량이 증가할수록 이러한 탄소 집합체의 수와 크기가 증가한다(Lee 1999; Kondyurin and Bailek 2008).

폴리아크릴로니트릴(PAN)은 의류용 섬유를 비롯하여 항공기, 자동차 등에 사용되는 고성능 탄소 섬유 제조에 사용되는 핵심 소재이다. 일반적으로 PAN 섬유 혹은 박막의 열안정화, 탄화에 의하여 탄소 섬유, 탄소 시트 등으로 제조되고 있으나, 열안정화 방법은 에너지 및 시간이 많이 소모되어 이를 개선하기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다

* Corresponding author: Jae-Hak Choi, Tel. +82-42-821-6664, Fax. +82-42-821-8910, E-mail. jaehakchoi@cnu.ac.kr

(Naskar *et al*. 2005; Akbar *et al*. 2015; Son *et al*. 2015).

최근 전자빔, 이온빔, 감마선 등의 고에너지 방사선 조사에 의한 안정화 방법에 관한 연구들이 수행 중에 있다(Murthy *et al*. 1983; Aggour *et al*. 2000; Xu *et al*. 2010; Yuan *et al*. 2011). 공기 분위기에서 방사선 조사에 의하여 PAN의 고리화 반응, 가교 반응 등이 일어나는 것으로 알려져 있으며, 기존 방법보다 안정화 시간을 단축시킬 수 있어 에너지 및 시간 절약 효과를 예상할 수 있다(Choi *et al*. 2014; Liu *et al*. 2014).

본 연구진에서는 이러한 방사선 중에서 이온빔, 그중 양성자를 이용한 PAN의 안정화 방법에 관한 연구를 수행하여 트랜지스터용 전극으로의 응용 가능성을 보고하였다(Jung *et al*. 2015). 그러나, 현재까지 양성자 조사에 의한 PAN 박막의 광학적 특성 변화와 관련된 연구는 수행된 바 없는 것으로 파악되었다.

본 연구에서는 PAN 박막에 150 keV 양성자 조사에 의한 화학 구조 및 광학적 특성 변화를 관찰하였다. 양성자 조사에 의한 PAN의 고리화 반응 및 그 정도를 퓨리에 변환 적외선 분광 분석을 통하여 분석하였다. 또한 양성자 조사에 의한 탄소 집합체의 형성 및 광학적 특성 변화를 자외선-가시광선 분광 분석을 통하여 분석하였다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

본 실험에서는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN, MW = 150000, Aldrich)과 용매로는 디메틸포름아미드(N,N′-dimethylformamide, DMF, Duksan)를 사용하였다.

2. 이온빔 조사

PAN 5 g을 DMF 95 g에 넣고 60°C에서 4시간 동안 교반하여 PAN 용액을 제조하였다. 제조된 PAN 용액을 Si wafer 혹은 석영 기판 위에 회전 도포한 후 90°C에서 90초 동안 가열하여 용매를 제거하였다. 제조된 PAN 박막은 한국원자력연구원 첨단방사선연구소의 300-keV 이온주입장치를 이용하여 양성자 이온을 조사하였다(Jung *et al*. 2015). 이때 전류 밀도는 0.5 μA cm^{-2}, 가속 에너지는 150 keV, 조사량(fluence)은 1×10^{15}~1×10^{16} ions cm^{-2}이었다.

3. 분석

양성자 조사된 PAN 박막의 화학적 구조 변화를 확인하기 위하여 퓨리에 변환 적외선 분광기(FTIR-ATR, Nicolet IS5, Thermo Scientific Corp.)를 이용하였다. 이때 양성자 조사에 의한 고리화의 정도(degree of cyclization)를 나타내기 위하여 아래 식을 이용하였으며 I(1653)과 I(2242)는 각각 1653과 2242 cm^{-1}에서의 피크 강도를 의미한다(Zhu *et al*. 1996).

$$\text{Degree of cyclization} = \frac{I(1653)}{I(1653)+I(2242)} \quad (1)$$

양성자 조사된 PAN 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis, S-3100, Scinco)를 이용하였다. 양성자 조사된 PAN의 띠 간격(Band gap, E_g)은 아래의 식(2)와 Tauc의 식(3)을 통하여 계산하였다(Singh *et al*. 2007).

$$\alpha = \frac{2.3026\log\left(\frac{1}{T}\right)}{t} = \frac{2.3026\times A}{t} \quad (2)$$

위 식에서 T와 A는 각각 샘플의 투과도(Transmittance, %)와 흡수도(Absorbance)이며 t는 샘플의 두께이다. 식을 통해 계산된 광학적 흡수 계수(Optical absorption coefficient, α)를 아래의 Tauc 식에 적용하여 E_g를 구하였다.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^m \quad (3)$$

위 식에서 h는 플랑크 상수(Planck's constant), ν는 입사 양성자의 진동수, C는 상수이다. 이때 본 실험에서는 계수 m에 1/2을 대입하였다. 위 식을 통하여 얻은 E_g 값을 식(4)와 (5)에 대입하여 양성자 조사에 의해 형성된 탄소 집합체 당 존재하는 탄소 개수(M)와 비편재화된 이중결합당 탄소 개수(N)를 구하였다(Kumar *et al*. 2009; Khan *et al*. 2015).

$$M = \left(\frac{34.3}{E_g}\right)^2 \quad (4)$$

$$N = \frac{2\beta\pi}{E_g} \quad (5)$$

위 식에서 2β는 인접한 이중결합 쌍의 띠 구조 에너지로 β와 π에는 각각 2.9 eV, 3.14를 대입하였다.

결 과

양성자 조사에 의한 PAN 박막의 화학적 구조 변화를 FTIR-ATR을 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 모든 샘플에서 2242 cm^{-1} 부근에서 C≡N 기를 확인할 수 있었으며, 이 피크의 강도는 fluence가 증가할수록 감소하였다. 이와 반대로 양성자 조사 후 1653 cm^{-1}에서 C=N 기에 해당하는 피크가 생겼으며 이는 fluence가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이 두 피크의 강도를 식(1)에 대입하여 양성자 조사에 의한

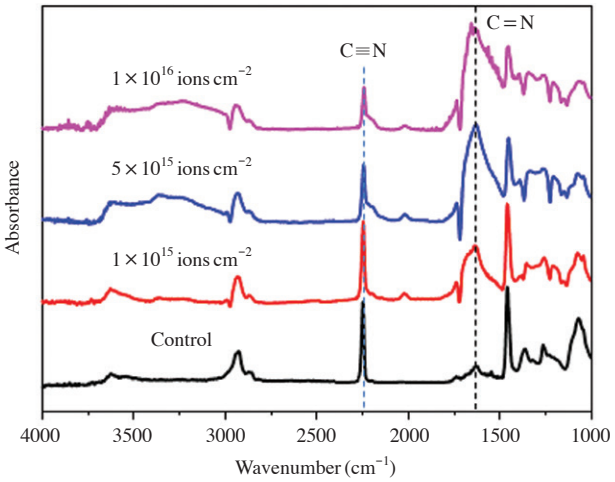

Fig. 1. FTIR-ATR spectrum of control and proton-irradiated PAN films at various fluences.

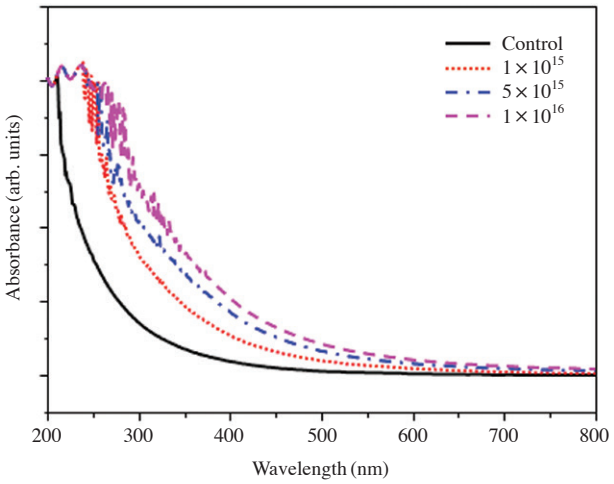

Fig. 3. UV-vis spectrum of control and proton-irradiated PAN films at various fluences.

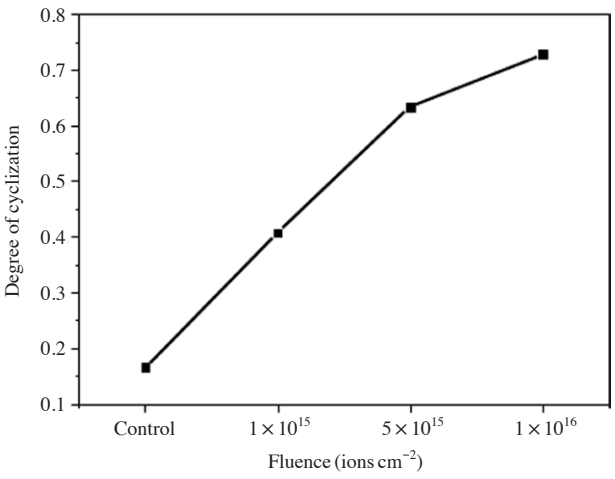

Fig. 2. Cyclization degree as a funtion of fluence.

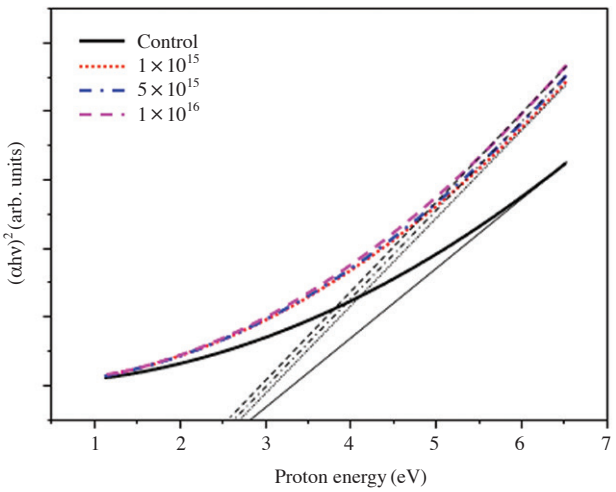

Fig. 4. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ *vs*. hν of contol and proton-irradiated PAN films.

고리화 정도(degree of cyclization)를 계산하였으며 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 고리화 정도는 fluence가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주었다.

순수한 PAN과 양성자 조사된 PAN 샘플의 UV-vis 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 순수한 샘플의 흡수한계(absorbance edge)보다 양성자 조사된 샘플이 fluence가 증가함에 따라 장파장 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 양성자를 조사할 경우 가전자 띠(valence band)의 에너지가 증가하게 되어 자유 라디칼 또는 이온이 생성되고 자유라디칼, 이온의 생성은 fluence가 증가할수록 많아지기 때문이다(Ramola *et al*. 2008).

Tauc의 식(3)을 이용하여 $(\alpha h\nu)^2$과 $h\nu$의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fluence에 따라 형성된 그래프에 접선을 그어 해당하는 각 fluence에서의 E_g를 구하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 순수한 박막의 E_g는 2.84 eV이었으나 fluence가 증가할수록 값이 감소하여 1×10^{16} ions cm^{-2}에서는 2.52 eV의 값을 나타내었다.

고 찰

양성자 조사에 의하여 고분자 박막 내에 탄소 집합체가 형성되며, 양성자 조사량이 증가할수록 이러한 탄소 집합체의 수와 크기가 증가한다(Lee 1999; Kondyurin and Bailek 2008). Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 양성자 조사에 의하여 PAN 박막의 화학적 구조 변화 현상이 나타났으며, 그 이유는 양성자 조사에 의해 고리화, 탈수소화 반응이 일어나면서 C≡N 기가 C=N, C=C 기들로 변화하는 고리화 반응이 진

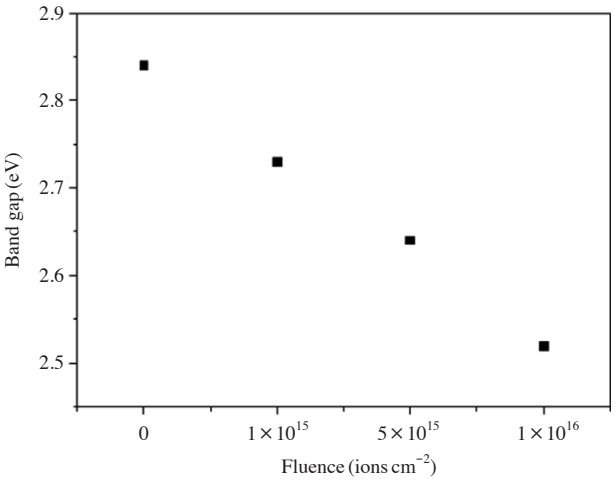

Fig. 5. Optical band gap of PAN films as a function of fluence.

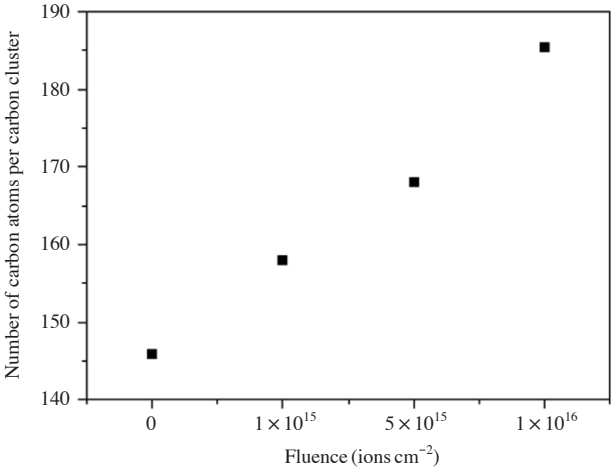

Fig. 6. Number of carbon atoms per carbon cluster as a function of fluence.

행되었기 때문이다(Miao *et al*. 2010; Wu *et al*. 2016). 이러한 양성자 조사에 의한 고리화 정도는 fluence가 증가할수록 증가하여 1×10^{16} ions cm^{-2}의 fluence에서 최대 0.728를 나타내었다.

Fluence가 증가함에 따라 E_g 값이 감소한 이유는 양성자 조사에 의하여 PAN 박막에 고리화 반응뿐만 아니라 탄소화 반응이 발생하였으며, 이로 인한 sp2 혼성화 구조를 갖는 탄소 집합체가 생성되기 때문이다(Kondyurin and Bilek 2008). Tauc의 식을 이용하여 계산된 E_g를 식(4)에 대입하여 양성자 조사에 의해 형성된 탄소 집합체 당 존재하는 탄소 개수(M)를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 fluence 증가와 함께 탄소 개수가 증가하여 순수한 박막에서는 145.93개를 가졌지만 1×10^{16} ions cm^{-2}에서는 185.37개로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 탄소 집합체의 비편재화된 이중결합의 길이당 존재하는 탄소 개수(N)를 식(5)를 이용하여 계산한 후

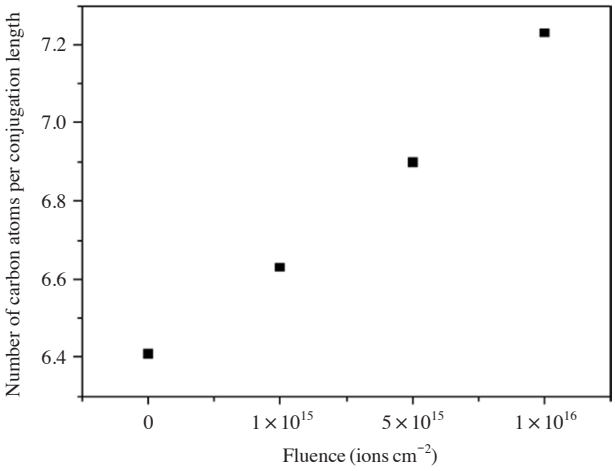

Fig. 7. Number of carbon atoms per conjugation length as a function of fluence.

Table 1. Optical band gap (E_g), number of carbon atoms per conjugation length (N), and number of carbon atoms per carbon cluster (M).

Fluence (ions cm^{-2})	E_g (eV)	N	M
0	2.84	6.41	145.93
1×10^{15}	2.73	6.63	157.95
5×10^{15}	2.64	6.90	169.00
1×10^{16}	2.52	7.23	185.37

Fig. 7에 나타내었다. 순수한 PAN 박막은 6.41개이었으나, fluence가 증가함에 따라 증가하여 1×10^{16} ions cm^{-2}에서 최대 7.23개를 나타내었다(Table 1). 이러한 결과들로부터 양성자 조사에 의하여 탄소 집합체가 형성되며, fluence가 증가함에 따라 보다 많은 탄소 집합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 PAN 박막에 양성자를 조사한 후 화학적 구조와 광학적 특성의 변화를 관찰하였다. FTIR-ATR 결과로부터 양성자 조사에 의하여 PAN의 C≡N가 C=N로 변화하는 고리화 반응이 일어나며 fluence가 증가함에 따라 고리화 정도가 증가함을 확인할 수 있었다. UV-vis 분석 결과, fluence가 증가함에 따라 흡수한계가 장파장 쪽으로 이동함을 확인할 수 있었다. 이를 토대로 Tauc의 식을 이용하여 E_g를 계산해본 결과 fluence가 증가함에 따라 E_g 값이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 양성자 조사에 의해 생성된 탄소 집합체당 존재하는 탄소 개수와 탄소 집합체에 있는 비편재화된 이중결합의 길이당 존재하는 탄소 개수를 계산해 보았을 때, fluence가 증가함에 따라 순수한 PAN 박막에

존재하는 탄소 개수보다 모두 증가하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로부터 양성자 조사에 의하여 PAN 박막에 고리화 반응 및 탄소화 반응에 의해 sp2 혼성화 구조를 갖는 탄소 집합체가 형성됨을 확인할 수 있었다.

사 사

이 논문은 미래창조과학부와 한국연구재단의 방사선기술개발사업 (NRF-2015M2A2A6021067), 교육부와 한국연구재단의 지역대학우수과학자지원사업 (NRF-2015R1D1A3A01016010) 및 충남대학교 학술연구비로 연구 지원한 결과물입니다.

참 고 문 헌

Abdul-Kader AM. 2009. Modification of the optical band gap of polyethylene by irradiation with electrons and gamma rays. *Philos. Mag. Lett.* **89**:162-169.

Aggour YA and Aziz MS. 2000. Degradation of polyacrylonitrile by low energy ion beam and UV radiation. *Polym. Test.* **19**:261-267.

Akbar ZA, Lee JS, Joh HI, Lee S and Jang SY. 2015. High-efficiency FTO-free counter electrodes for dye-sensitized solar cells Based on low-Pt-doped carbon nanosheets. *J. Phys Chem. C* **119**:2314-2321.

Choi Y, Park M, Shin HK, Liu Y, Choi JW, Nirmala R, Park SJ and Kim HK. 2014. Facile stabilization process of polyacrylonitrile-based electrospun nanofibers by spraying 1% hydrogen peroxide and electron beam irradiation. *Mater. Lett.* **123**:59-61.

Jung CH, Kim WJ, Jung CH, Hwang IT, Khim D, Kim DY, Lee JS, Ku BC and Choi JH. 2015. A simple PAN-based fabrication method for microstructured carbon electrodes for organic field-effect transistors. *Carbon* **84**:257-268.

Khan H, Gahfoor B, Mehmood MS, Ahmad M, Yasin T and Ikram M. 2015. Spectroscopic and sub optical band gap properties of e-beam irradiated ultra-high molecular weight polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.* **117**:172-177.

Kondyurin A and Marcela B. 2008. Ion beam treatment of polymers: application aspects From medicine to space. 1st Ed. Elsevier. Netherlands.

Kumar R, Ali SA, Naqvi AH, Virk HS, De U, Avasthi DK and Prasad R. 2009. Study of optical band gap and carbon cluster sizes formed in 100 MeV Si8+ and 145 MeV Ne6+ ions irradiated polypropylene polymer. *Indian J. Phys.* **83**: 969-976.

Lee EH. 1999. Ion-beam modification of polymeric materials - fundamental principles and applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **151**:129-141.

Liu W, Wang M, Xing Z and Wu G. 2014. Radiation oxidation and subsequent thermal curing of polyacrylonitrile fiber. *Radiat. Phys. Chem.* **94**:9-13.

Makuuchi K and Cheng S. 2012. Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. John Wiley & Sons, New Jersey.

Miao P, Wu D, Zeng K, Xu G, Zhao C and Yang G. 2010. Influence of electron beam pre-irradiation on the thermal behaviors of polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stab.* **95**: 1665-1671.

Murthy MR and Radhakrishna S. 1980. Radiation damage in polyacrylonitrile. *Pramana*. **20**:85-90.

Naskar AK, Walker RA, Proulx S, Edie DD and Ogale AA. 2005. UV assisted stabilization routes for carbon fiber precursors produced from melt-processible polyacrylonitrile terpolymer. *Carbon* **43**:1065-2072.

Ramola RC, Chandra S, Negi A, Rana JMS, Annapoorni S, Sonkawade RG, Kulrity PK and Srivastava A. 2009. Study of optical band gap, carbonaceous clusters and structuring in CR-39 and PET polymers irradiated by 100 MeV O^{7+} ions. *Phys. B* (*Amsterdam, Neth.*). **404**:26-30.

Singh L, Samra KS and Singh R. 2007. Opto-chemical response of CR-39 and polystyrene to swift heavy ion irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* **255**:350-356.

Son SU, Yun JM, Noh YJ, Lee S, Jo HN, Na SI and Joh HI. 2015. Highly flexible and bendable carbon nanosheets as transparent conducting electrodes for organic solar cells. *Carbon* **81**:546-551.

Wu QY, Liang HQ, Li M, Liu BT and Xu ZK. 2016. Hierarchically porous carbon membranes derived from PAN and their selective adsorption of organic dyes. *Chin. J. Polym. Sci.* **34**:23-33.

Xu Z, Huang Y, Min C, Chen L and Chen L. 2010. Effect of γ-ray radiaion on the polyacrylonitrile based carbon fibers. *Radiat. Phys. Chem.* **79**:839-843.

Yaun H, Wang Y, Liu P, Yu H, Ge B and Mei Y. 2011. Effect of Electron Beam Irradiation on Polyacrylonitrile Precursor Fibers and Stabilization Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **122**:90-96.

Zhu Y, Wilding MA and Mukhopadhyay SK. 1996. Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of poly (acrylonitrile) during the stabilization stage of carbon fiber production. *J. Mater. Sci.* **31**:3831-3837.

Received: 31 December 2015
Revised: 3 February 2016
Revision accepted: 15 February 2016