폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리아크릴로니트릴 코어/쉘 입자로부터 전자빔 조사와 열처리를 이용한 다공성 탄소 재료 제조

이병민[1] · 황성현[1] · 정의민[1] · 홍성권[1] · 최재학[1,*]

[1]충남대학교 공과대학 고분자공학과

Preparation of Porous Carbon Materials from Poly(methyl methacrylate)/Polyacrylonitrile Core/Shell Particles by Electron Beam Irradiation and Thermal Treatment

Byoung-Min Lee[1], Sung-Hyun Hwang[1], Eui-Min Jeong[1], Sung-Kwon Hong[1] and Jae-Hak Choi[1,*]

[1]*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea*

Abstract - In this study, porous carbon materials (PCMs) were prepared from polymer core/shell particles via electron beam irradiation and thermal treatment. Poly(methyl methacrylate)/polyacrylonitrile (PMMA/PAN) core/shell particles prepared by two-step emulsifier-free emulsion polymerization were irradiated with electron beams at various absorbed doses. The irradiated particles were stabilized in air and finally carbonized under inert atmosphere. Based on the results of the ATR-FTIR and DSC analyses, the optimum conditions for electron beam irradiation and stabilization were selected as 200 kGy and 230°C for 30 min, respectively. The Raman and X-ray diffraction results revealed that the prepared PCMs had pseudo-graphitic structures. These results confirmed that PCMs were successfully prepared via electron beam irradiation and thermal treatment.

Key words : Electron beam irradiation, Poly(methyl methacrylate), Polyacrylonitrile, Porous carbon material, Core/shell particle

서 론

탄소 재료는 일반적으로 유기 고분자 재료나 피치(pitch) 등의 전구체를 탄화 공정을 통해 제조한다. 이 중 탄소 재료의 전구체로 사용하는 유기 고분자 재료에는 대표적으로 polyacrylonitrile (PAN), poly(vinyl chloride) (PVC), poly(vinyl alcohol) (PVA) 등이 있는데 이 중 PAN은 약 50% 이상의 높은 탄화수율을 가지고 있으며 PAN으로부터 유도된 탄소 재료는 물리적, 열적, 기계적 물성 또한 우수하여, 탄소 전구체로 90% 이상을 차지하고 있다(Baek *et al*. 2018; Jung *et al*. 2018; Lee *et al*. 2018). PAN으로부터 탄소 재료 제조 시 탄화수율 및 물성 향상을 위하여 고온 탄화 공정 전에 반드시 열안정화 과정을 필요로 한다. PAN의 열안정화 시 탈수소화(dehydrogenation), 산화(oxidation), 가교(crosslinking), 고리화(cyclization) 등의 화학 반응들이 수반되어 열안정화 후 사다리 모양(ladder-type)의 화학구조로 변화하게 된다. 이러한 사다리 모양의 구조 형성으로 인하여 PAN의 내열성이 향상되어 탄화수율이 증가하므로 열안정화는 필수적이다

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

(Rahaman *et al*. 2007). 그러나 열안정화 방법은 200~300°C 정도의 고온에서 수 시간 동안 진행되기 때문에 많은 에너지와 시간이 소비되므로 이를 개선하기 위해 플라즈마, 방사선을 이용하는 방법들이 연구되고 있다(Kim *et al*. 2015; Lee *et al*. 2017).

방사선(이온빔, 감마선, 전자빔 등) 조사에 의하여 PAN의 탈수소화, 가교, 고리화, 산화 등의 화학 반응이 일어나 사다리 모양의 화학구조로 변화하게 된다. 이러한 구조는 기존 열안정화에 의하여 형성되는 화학구조와 매우 유사하기 때문에 방사선 조사를 이용하여 열안정화의 시간과 에너지 소비의 효율을 개선하는 연구가 진행되고 있다(Yuan *et al*. 2010; Kim *et al*. 2012).

무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization)은 유화제를 사용하지 않고 입자 표면 간의 반발력의 유도가 가능한 개시제를 이용하여 입자를 제조하는 중합법으로, 유화제를 사용하지 않으므로 유화제 간 흡착으로 인한 입자 표면의 오염이 없어 일반 유화중합에 비하여 분산 안정성이 우수한 장점을 가진다(Thcikett *et al*. 2007; Guangzhi *et al*. 2009). 이러한 장점을 갖는 무유화제 유화중합을 이용하여 고분자 나노/마이크로 입자, 고분자 코어-쉘 미세입자 등 다양한 형태의 고분자 입자 제조 및 응용 연구들이 진행되고 있다(Lee *et al*. 1991; Guangzhi *et al*. 2009; Bazin and Zhu, 2012; Chicoma *et al*. 2013; Yao *et al*. 2016a; Yao *et al*. 2016b; Choi *et al*. 2019).

본 연구에서는 methyl methacrylate (MMA)와 acrylonitrile (AN)의 두 가지 단량체를 이용하여 2단계 무유화제 유화중합으로 poly(methyl methacrylate)/polyacrylonitrile (PMMA/PAN) 코어/쉘(core/shell) 형태의 입자를 제조하고, 전자빔 조사 및 열처리를 통하여 다공성 탄소를 제조하였다. 이때 PAN은 탄소 전구체로, PMMA는 기공제로 사용되었다. 이렇게 제조된 PMMA/PAN 코어/쉘 입자의 열안정화 온도와 시간에 대한 전자빔 조사의 효과를 알아보기 위하여 100~500 kGy의 다양한 흡수선량의 전자빔을 조사하고 열안정화를 진행하였다. 전자빔을 조사하여 제조한 PMMA/PAN 코어/쉘 입자를 탄화하여 제조한 다공성 탄소의 입도, 열적 특성, 형태학, 화학적 및 물리적 구조 분석을 진행하여 전자빔 흡수선량에 따른 열안정화의 효과를 알아보았다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 단량체인 MMA와 AN은 각각 Sigma-Aldrich사와 Junsei Chemical사에서 구입하여 정제과정을 거쳐 사용하였고, 개시제인 potassium persulfate (KPS)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

2. 다공성 탄소 제조

2.1 PMMA/PAN 코어/쉘 입자 제조

PMMA/PAN 코어/쉘 입자는 2단계 무유화제 유화중합을 이용하여 제조하였다. 먼저 3구 둥근 플라스크에 10 mg의 KPS를 150 ml의 증류수에 완전히 용해한 후 5 ml의 MMA를 첨가하였다. 질소 분위기에서 75°C에서 4시간 동안 교반하여 PMMA 코어 입자를 제조하였다. 이 용액에 8 ml의 AN과 20 mg의 KPS가 들어있는 수용액 100 ml를 서서히 투입하면서 같은 조건으로 2시간 동안 교반하여 PMMA/PAN 코어/쉘 입자를 제조하였다. 제조한 PMMA/PAN 코어/쉘 입자를 감압여과를 통해 증류수로 수차례 세척한 후 80°C의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 PMMA/PAN 코어/쉘 입자를 얻었다.

2.2 전자빔 조사 및 탄화

제조한 PMMA/PAN 코어/쉘 입자에 이비테크(주)의 2.5 MeV 전자빔 가속기를 이용하여 전자빔을 조사하였다. 이때 전류밀도는 17.7 mA, 흡수선량은 100, 200, 500 kGy이었으며, 흡수선량별 조사시간은 각각 12, 24, 60초가 소요되었다. 전자빔 조사한 PMMA/PAN 코어/쉘 입자(EB-PMMA/PAN)를 230°C에서 30분 동안 공기 중에서 열안정화를 진행하였다(Park *et al*. 2016). 비교를 위하여 전자빔이 조사하지 않은 PMMA/PAN 코어/쉘 입자를 270°C에서 2시간 동안 열안정화(TS-PMMA/PAN)를 진행하였다. 전자빔 조사 후 열안정화한 입자(TS-EB-PMMA/PAN)와 TS-PMMA/PAN 입자를 질소분위기에서 800°C에서 1시간 동안 탄화하여 다공성 탄소를 제조하였으며, 제조한 다공성 탄소는 C-TS-EB-PMMA/PAN과 C-TS-PMMA/PAN으로 명명하였다.

3. 분석

푸리에 변환 적외선 분광기(ATR-FTIR, Spectrum Two, Perkin-Elmer)를 사용하여 화학적 구조 변화를 분석하였으며, 이때 열안정화 단계에서 고리화 정도(degree of cyclization, DC)를 아래의 식으로 계산하였다(Heydari *et al*. 2018).

$$DC = \frac{I_{C=N}}{I_{C=N} + I_{C\equiv N}}$$

여기서 $I_{C=N}$과 $I_{C\equiv N}$은 각각 C=N 결합과 C≡N 삼중결합의 피크 강도를 나타낸다. 동적광산란(DLS, ELS-Z, Photal)을 사용하여 제조한 PMMA/PAN 코어/쉘 입자의 크기를 분석하였다. PMMA/PAN 코어/쉘 입자와 다공성 탄소는 전자주사현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi)을 사용하여 형태학적 분석을 하였고 ImageJ (NIH, National Institutes of Health) 소프트웨어를 이용하여 공극률(porosity) 측정을 하였다. 열

중량분석기(TGA, TGA-8000, Perkin-Elmer)와 시차주사열량계(DSC, DSC-4000, Perkin-Elmer)를 이용하여 열분석을 진행하여 시료의 열안정화에 전자선 조사의 최적 전자빔 조사 조건을 선정하였다. X-선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, ThermoElectron Corporation)를 사용하여 표면의 화학적 구성성분의 변화를 분석하였다. X-선 회절분석기(XRD, D8 Discover, Bruker AXS)와 라만 분광기(LabRam-HR JobinYvon LabRAM, Horiba Scientific)를 사용하여 다공성 탄소의 탄소 구조 및 결정성 분석을 하였다. 또한, 라만 분광기를 이용하여 다음과 같은 식에 의하여 결정 크기(crystallite size, L_a)를 계산하였다.

$$L_a = \frac{C(\lambda)}{I_D/I_G}$$

이때, C (λ) 값은 라만 분광기의 레이저 파장에 따른 상수(4.4)이고, I_D/I_G는 라만 분광기로 분석한 D-밴드와 G-밴드의 강도의 비이다(Tuinstra and Koenig 1970).

결과 및 고찰

무유화제 유화중합법을 이용하여 제조한 PMMA 코어와 PMMA/PAN 코어/쉘 입자의 ATR-FTIR 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 PMMA 코어 입자는 1,725와 1,230~1,142 cm^{-1}에서 -C=O와 C-O-C에 의한 피크들이 나타남을 확인할 수 있다. PMMA/PAN 코어/쉘 입자(Fig. 1(b))의 경우 PMMA에 해당하는 피크들과 2,240 cm^{-1} 부분에서 PAN의 C≡N 피크가 함께 나타난 것으로 보아 PMMA/PAN 코어/쉘 입자가 잘 합성된 것을 확인할 수 있다(Li *et al*. 2017).

무유화제 유화중합법으로 제조된 PMMA/PAN 코어/쉘 입자의 입도 분석 결과와 형태학적 관찰 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 PMMA 코어와 PMMA/PAN 코어/쉘 입자의 평균 크기는 각각 329 nm와 374 nm로 나타났으며, 따라서 PMMA 코어 표면에 중합된 PAN 쉘의 코팅 두께는 약 45 nm임을 확인하였다. FE-SEM을 이용한 형태학적 관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PMMA/PAN 코어/쉘 입자의 경우 매우 불균일한 표면을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 PAN와 PMMA의 용해도 파라메타 차이에 의하여 PMMA 표면에 PAN이 불균일하게 코팅되기 때문으로 사료된다(Mu *et al*. 2012).

전자빔 흡수선량 및 열안정화 조건을 설정하기 위하여, 다양한 조건으로 전자빔 조사 및 열안정화된 PAN의 DSC 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 100, 200, 500 kGy의 흡수선량을 조사한 PAN을 230°C에서 30분 동안 열안정화한 후 측정한 DSC 그래프다. 100 kGy의 경우 PAN의 고리화 반응으로 인한 발열 피크가 발생하고, 200 kGy 이상의 경우 발생하지 않는 것을 확인할 수 있

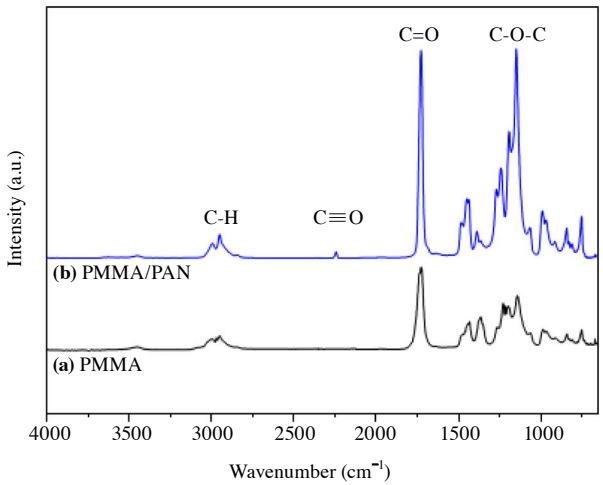

Fig. 1. ATR-FTIR spectra of PMMA core (a) and PMMA/PAN core/shell particles (b).

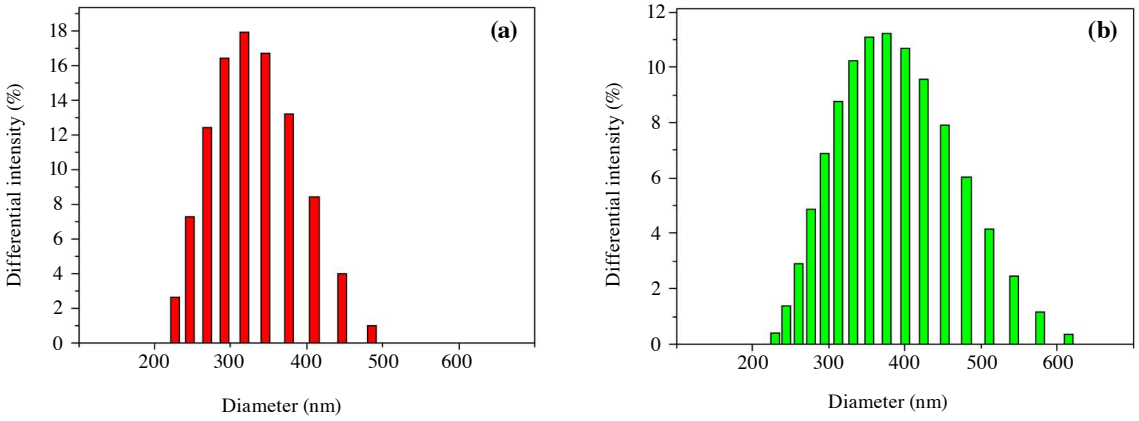

Fig. 2. Size distribution of PMMA core (a) and PMMA/PAN core/shell particles (b).

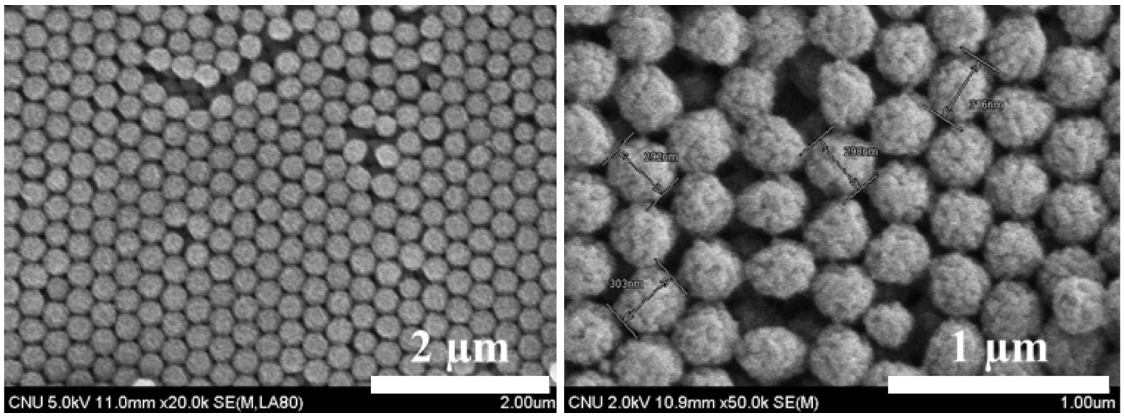

Fig. 3. FE-SEM images of PMMA/PAN core/shell particles.

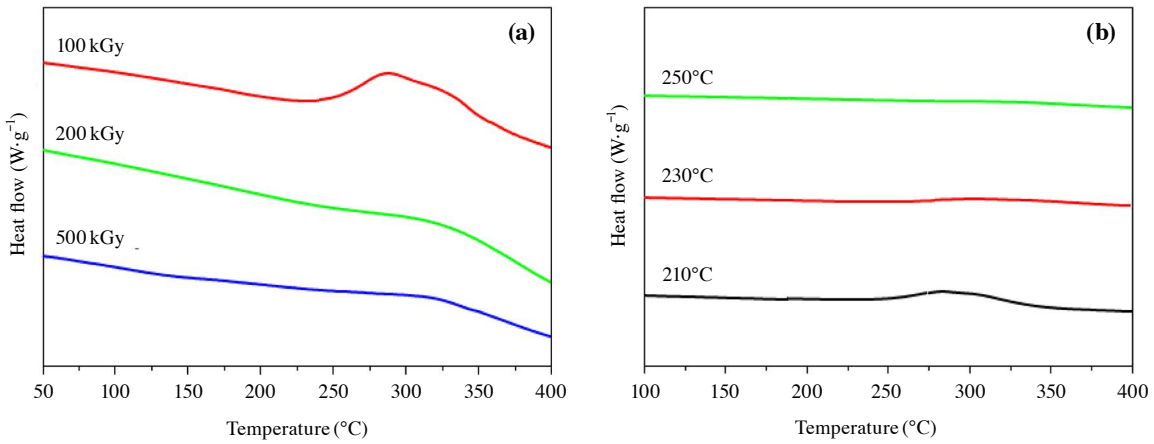

Fig. 4. DSC thermograms of PMMA/PAN core/shell particles: Electron beam irradiation at various absorbed doses followed by thermal stabilization at 230°C for 30 min (a); Thermal stabilization at various temperatures after 200 kGy irradiation (b).

다. Fig. 4(b)는 200 kGy로 전자빔 조사한 PAN을 210, 230, 250°C에서 열안정화한 후 측정한 DSC 결과이다. 210°C에서 열안정화한 PAN의 경우 발열 피크가 나타나지만 230°C 이상의 조건에서는 발열 피크가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 위의 결과로부터 본 연구에서의 전자빔 흡수선량과 열안정화의 최적화 조건은 각각 200 kGy와 230°C 30분으로 선정하였다.

ATR-FTIR을 이용하여 전자빔 조사 유무에 따른 열안정화 단계에서 화학적 구조 변화 및 고리화 반응 정도를 분석하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 순수한 PAN의 경우 2,240 cm^{-1}에서 C≡N 피크를 확인할 수 있으며, 열안정화 단계를 진행한 후 피크 강도가 감소하고, 1,590 cm^{-1}에서 C=N 기의 피크가 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한 산화로 인해 발생한 OH, C-O-C가 각각 3,440 cm^{-1}과 1,235 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있다 (Park *et al*. 2016). 이러한 결과로부터 계산된 DC (Fig. 5(b))는 열안정화만을 진행한 TS-PMMA/PAN의 경우 0.80, 전자빔 조사 후 열안정화를 진행한 TS-EB-PMMA/PAN의 경우 0.82로 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

전자빔 조사 유무에 따른 열안정화와 탄화 단계에서 화학적 구성성분의 변화의 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 확인할 수 있듯이 PMMA/PAN의 C와 O의 함량은 각각 75.12, 8.64%이고 TS-EB-PMMA/PAN의 경우에는 열안정화로 인한 산화반응으로 O의 함량이 22.5%로 증가하고 C의 함량은 71.39%로 감소하는 것을 확인하였다. 탄화 후 C-TS-EB-PMMA/PAN의 경우에는 C와 O의 함량은 각각 87.76, 4.18%이고 [O]/[C] 값은 0.047이었으며 이는 C-TS-PMMA/PAN와 유사한 화학적 구성성분의 함량과 [O]/[C] 값을 보임으로써 전자빔 조사 방법을 이용하여 유사한 화학적 구성성분의 함량을 가지는 다공성 탄소가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

FE-SEM을 이용하여 제조한 다공성 탄소들의 형태학적 분석을 하였고 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바

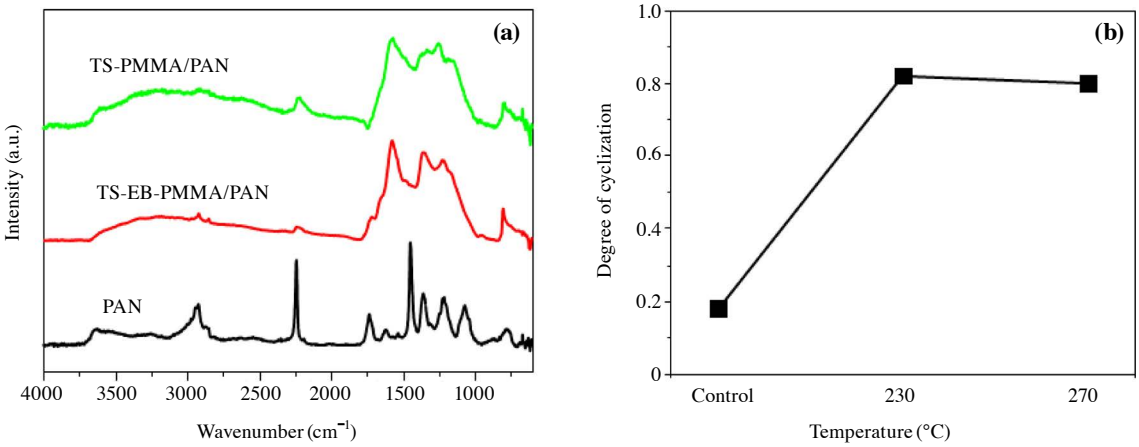

Fig. 5. ATR-FTIR spectra of PAN, TS-EB-PMMA/PAN, and TS-PMMA/PAN (a) and degree of cyclization (DC) (b).

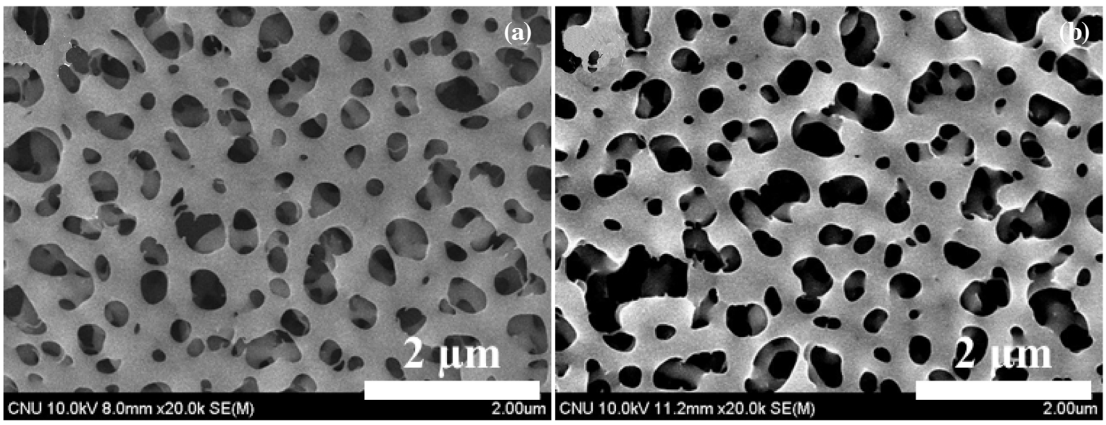

Fig. 6. FE-SEM images of C-TS-PMMA/PAN (a) and C-TS-EB-PMMA/PAN (b).

Table 1. Elemental composition determined by XPS survey spectra

Sample	Atomic %			[O]/[C]
	C	O	N	
PMMA/PAN	75.12	8.64	16.24	0.115
TS-EB-PMMA/PAN	71.39	22.5	6.11	0.315
C-TS-PMMA/PAN	87.26	4.3	8.43	0.049
C-TS-EB-PMMA/PAN	87.76	4.18	8.06	0.047

와 같이 C-TS-PMMA/PAN과 C-TS-EB-PMMA/PAN 모두 코어(PMMA)가 열분해로 제거되어 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다. ImageJ를 이용한 공극률 및 기공 크기를 측정해본 결과, C-TS-PMMA/PAN은 35.14%의 공극률, 약 200~300 nm의 기공 크기, C-TS-EB-PMMA/PAN은 34.92%의 공극률, 약 200~300 nm의 기공 크기를 가짐을 확인하였다. 따라서 전자빔 조사 방법을 이용하여 열안정화 방법과 비슷한 공극률 및 기공 크기를 갖는 다공성 탄소를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

제조한 다공성 탄소의 탄소 구조 및 결정 구조를 라만 분광법과 XRD 분석을 통하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 라만 분광법을 이용하여 제조된 다공성 탄소의 탄소 구조를 분석하였고 그 결과를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 제조된 모든 다공성 탄소는 비결정성 구조의 D-밴드, 흑연성 결정 sp^2 혼성화 구조의 G-밴드 그리고 흑연성 탄소의 특성 밴드인 2-D 밴드가 1,346, 1,575와 2,880 cm^{-1}에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, C-TS-EB-PMMA/PAN과 C-TS-PMMA/PAN의 D-밴드와 G-밴드의 비(I_D/I_G)값은 각각 0.98과 1.00이었으며, 이로부터 계산된 C-TS-EB-PMMA/PAN과 C-TS-PMMA/PAN의 결정 크기(L_a)는 각각 4.49와 4.40 nm이었다. 이러한 결과들로부터 제조한 다공성 탄소는 결정성 구조와 비결정성 구조를 함께 가지는 무정형의 유사흑연 구조로 형성되어 있음을 확인할 수 있다(Lee *et al*. 2018). XRD 측정을 통해 제조된 다공성 탄소의 결정성 분석을 하였고 그 결과를 Fig. 7(b)에 나타내었다. 제조한 다공성 탄소는 25°와 43°에서 각각 흑연 구조의 (002), (100)면에 해당하는 넓은 피크를 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 무정형의 탄소 구조의 형성을 확인할 수 있다(Li *et al*. 2007). 라만 분석과 XRD 분

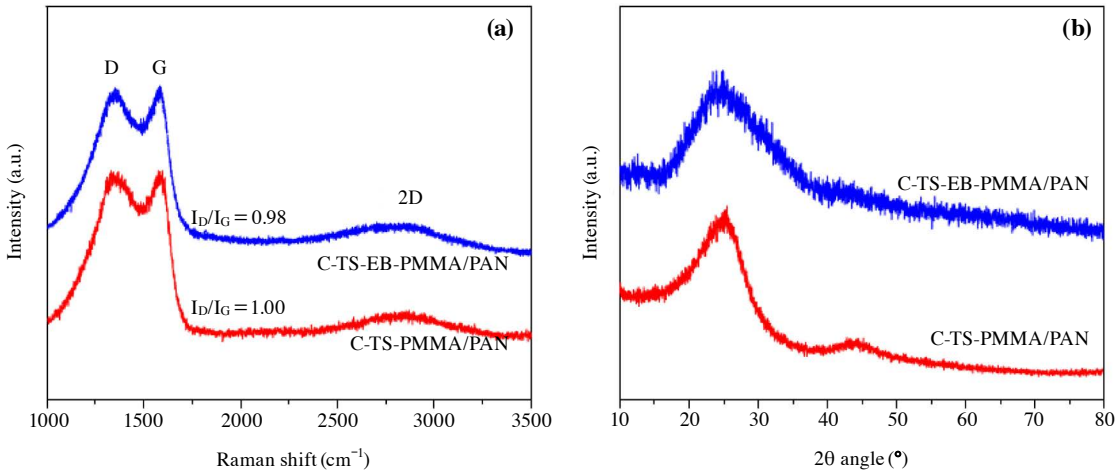

Fig. 7. Raman spectra (a) and XRD patterns (b) of C-TS-PMMA/PAN and C-TS-EB-PMMA/PAN.

석을 통하여 유사흑연 구조를 갖는 무정형의 탄소 구조를 갖는 다공성 탄소가 제조되었음을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 무유화제 유화중합으로 제조한 PMMA/PAN 코어/쉘 입자에 전자빔 조사 및 열처리를 통하여 다공성 탄소를 제조하였다. FE-SEM와 DLS 분석을 통해 약 300 nm 크기를 가지는 PMMA/PAN 코어/쉘 입자가 성공적으로 제조된 것을 확인하였고 DSC 및 ATR-FTIR 분석을 통해 최적의 전자빔 흡수선량은 200 kGy, 열안정화 조건은 전자빔 조사 후 230°C에서 30분인 것을 확인하였다. 제조한 다공성 탄소는 FE-SEM을 통해 약 200~300 nm 크기의 기공을 가지는 것을 확인하였고, 라만 분광법 및 XRD 분석을 통해 유사 흑연구조를 가지는 탄소 재료가 제조되었음을 확인하였다. 본 연구에서 제조된 다공성 탄소는 향후 슈퍼커패시터, 리튬 이차전지, 오염물질 제거 등의 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비로 연구 지원한 결과물입니다.

참 고 문 헌

Baek GY, Lee HS, Jung JM, Hwang IT, Shin J, Jung CH and Choi JH. 2018. Preparation of conductive carbon films from polyacrylonitrile/graphene oxide composite films by thermal treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* **58**:87-91.

Bazin G and Zhu XX. 2012. Understanding the thermo-sensitivity of crystalline colloidal arrays formed by poly(styrene-co-N-isopropylacrylamide) core-shell microspheres. *Soft Matter* **8**:1909-1915.

Chicoma DL, Carranza V and Giudici R. 2013. Synthesis of core-shell particles of polystyrene and poly(methyl methacrylate) using emulsion photopolymerization. *Macromol. Symp.* **324**:124-133.

Choi Y, Yoon N, Kim N, Oh C, Park H and Lee JK. 2019. Discrete hollow carbon spheres derived from pyrolytic copolymer microspheres for Li-S batteries. *J. Electrochem. Soc.* **166**(3):A5099-A5108.

Guangzhi Y, Yang L, Runping J, Risheng X, Xia W, Licheng L and Junhe Y. 2009. Emulsifier-free emulsion polymerization of acrylonitrile in the presence of poly (methyl methacrylate) seed particles: influence of the addition mode on the surface morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**:410-415.

Heydari M and Mohammadi N. 2018. The cyclization index and toughness of gel spun polyacrylonitrile (PAN) proportionality with its heat of stabilization. *Iran. Polym. J.* **27**(6):395-404.

Jung CH, Sohn JY, Kim HS, Hwang IT, Lee HJ, Shin J and Choi JH. 2018. Preparation and electrical-property characterization of poly(vinyl chloride)-derived carbon nanosheet by ion beam irradiation-induced carbon clustering and carbonization. *Appl. Surf. Sci.* **439**:968-975.

Kim DY, Shin HK, Jeun JP, Kim HB, Oh SH and Kang PH. 2012. Characterization of polyacrylonitrie based on carbon nanofiber mats via electron beam processing. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**:6120-6124.

Kim SY, Lee S, Park S, Jo SM, Lee HS and Joh HI. 2015. Continuous and rapid stabilization of polyacrylonitrile fiber bundles assisted by atmospheric pressure plasma for fabricating

large-tow carbon fibers. *Carbon* **94**:412-416.

Lee HS, Baek GY, Hwang IT, Jung CH and Choi JH. 2017. Preparation of porous carbon films from polyacrylonitrile by proton irradiation and carbonization. *Radiat. Phys. Chem.* **141**:369-374.

Lee BM, Jung JM, Hwang IT, Shin J, Hong SK, Jung CH, Jeong YG and Choi JH. 2018. Fabrication and electric heating behavior of carbon thin films from water-soluble poly(vinyl alcohol) via simple dry and ambient stabilization and carbonization. *Appl. Surf. Sci.* **456**:561-567.

Lee MK, Kim KU and Moon TJ. 1991. A study on synthesis and properties of composite latex by stage-emulsion polymerization: 2. second-stage polymerization rate and molecular weight of the PS polymerized in the second-stage. *Polymer (Korea)* **15**(6):670-677.

Li C, Li Q, Ni X, Liu G, Cheng W and Han G. 2017. Coaxial electrospinning and characterization of core-shell structured cellulose nanocrystal reinforced pmma/pan composite fibers. *Materials* **10**(6):572.

Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y and Luo Z. 2007. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **45**(8):1686-1695.

Mu X, Liu Y, Fang D, Wang Z, Nie J and Ma G. 2012. Electric field induced phase separation on electrospinning polyelectrolyte based core-shell nanofibers. *Carbohydr. Polym.* **90**(4):1582-1586.

Park S, Yoo SH, Kang HR, Jo SM, Joh HI and Lee S. 2016. Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment. *Sci. Rep.* **6**:27330.

Rahaman MSA, Ismail AF and Mustafa A. 2007. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **92**(8):1421-1432.

Shim SE, Cha YJ and Choe S. 1996. Preparation of micronsized polystyrene beads by seeded emulsifier-free, emulsion polymerization without swelling process. *Polymer (Korea)* **20**(2):208-217.

Thickett SC and Gilbert RG. 2007. Emulsion polymerization: state of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* **48**:6965-6991.

Tuinstra F and Koenig JL. 1970. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* **53**(3):1126-1130.

Yao L, Yang G and Han P. 2016a. Facile self-templating preparation of polyacrylonitrile-derived hierarchical porous carbon nanospheres for high-performance supercapacitors. *RSC Adv.* **6**:43748-43754.

Yao L, Yang G, Han P, Tang Z and Yang J. 2016b. Three-dimensional beehive-like hierarchical porous polyacrylonitrile-based carbons as a high performance supercapacitor electrodes. *J. Power Sources* **315**:209-217.

Yuan H, Wang Y, Liu P, Yu H, Ge B and Mei Y. 2010. Effect of electron beam irradiation on polyacrylonitrile fibers and stabilization process. *J. Appl. Polym. Sci.* **122**(1):90-96.

Received: 22 January 2019
Revised: 19 February 2019
Revision accepted: 1 March 2019