Journal of Radiation Industry 6 (1) : 55~59 (2012)

전자선 조사와 열압축공정을 이용한 PAN 나노섬유의 안정화 및 특성분석

김두영 · 전준표 · 신혜경 · 강필현*

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

Stabilization of PAN Nanofibers Using Electron Beam Irradiation and Thermal Compression Technique

Du Yeong Kim, Joon Pyo Jeun, Hye Kyoung Shin and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry and Environment,
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers have been widely used due to their unique chemical, electrical, and mechanical properties. Electron beam irradiation has been extensively employed as means of altering properties of polymeric materials. Electron beam irradiation can induce chemical reactions in materials without any catalyst. Electron beam irradiation may be useful in accelerating the thermal compression stabilization of PAN nanofibers. To investigate the irradiation effect on PAN fibers, PAN nanofibers were irradiated by electron beam at 1,000～5,000 kGy. Irradiated and non-irradiated PAN nanofibers were heated at 180 and 220°C without applying pressure for 15 min. Then 1 metric ton has been applied for 5 min. SEM images have been found that the fiber kept its morphological behavior after the hot pressing up to electron beam irradiated 1,000 kGy. DSC thermograms showed that the peak temperatures of the exothermic reactions were found to decrease with increasing electron beam irradiation doses and temperature. FT-IR spectra have been found to decrease C≡N stretch band with increasing the electron beam irradiation dose. These results indicate that the modification of PAN via reactions such as cyclization is significantly enhanced by electron beam irradiation and thermal compression technique.

Key words : Polyacrylonitrile, Electron beam, Thermal compression stabilization

서 론

탄소섬유는 항공 우주산업의 발달과 함께 많은 연구가 이루어지고 있으며 탁월한 특성으로 인해 다양한 산업분야에서 그 응용범위가 확대되고 있는 소재이다. 탄소섬유는 강화복합재료의 보강재로 널리 쓰이고 있으며, 인장강도와 탄성률이 높은 탄소섬유가 개발됨에 따라 가볍고 강한 응용물에 대한 사용이 확대 되고 있다(Liu *et al.* 2009).

PAN (polyacrylonitrile)은 고강도의 탄소섬유를 제조하는데 가장 적당한 전구체로 알려져 있고 가장 많이 쓰이고 있다. PAN 섬유는 200～300°C에서 열산화하여 안

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

정화시키는 단계와 고온에서 탄화시키는 단계 및 선택적으로 흑연화를 하는 단계로 나뉜다. 이 열처리 공정이 탄소섬유를 만드는데 70% 이상의 시간이 소요되고 대부분의 비용이 열처리 비용에 소모된다. 안정화 공정에서 PAN 섬유는 화학적인 구조변화를 일으키며, 고온에서 열적으로 안정하고 용매에 용해되지 않는 안정한 구조를 취하게 된다. 안정화 공정은 탄소섬유의 물성에 큰 영향을 미치기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있으며 많은 탄소섬유 제조업체들은 자신들만의 최적화된 공정조건을 가지고 있다. 안정화 단계에서 PAN 섬유에서 일어나는 반응 메커니즘은 불확실하지만 고리화 반응을 중심으로 가능한 메커니즘이 여러 차례 보고되었고 효율적인 고리화 반응을 위한 다양한 PAN 공중합체가 연구되었다(Grassie *et al.* 1971; Tan *et al.* 2011).

전자선 조사공정은 가교결합, 사슬절단, 산화반응, 분해 등의 고분자의 구조변화를 유도하는 기술로 어떠한 첨가제도 넣지 않고 빠르고 간편하게 변화시킬 수 있다는 장점이 있다. 고분자의 화학구조는 물리적 특성 및 PAN 섬유의 안정화 단계에 큰 영향을 미치며 전자선 조사공정의 에너지와 시간 절약에서 오는 효율적인 장점은 산업화 공정에 중요한 역할을 할 것으로 기대할 수 있다 (Yuan *et al.* 2011).

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 PAN 나노섬유를 만들어 전자선을 조사한 후 압력과 함께 열을 가하여 PAN 나노섬유를 기존의 빠르게 안정화 시켰고 전자선이 조사된 PAN 나노섬유와 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 특성을 비교하였다.

재료 및 방법

Polyacrylonitrile (PAN)은 미국의 Aldrich사의 시약을 구입하여 사용하였으며 분자량은 150,000 g mol^{-1}이었고 *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 일본의 Showa사의 시약을 구매하여 사용하였다. 모든 화학재료는 정제 과정 없이 사용하였다.

DMF를 용매로 하여 PAN의 함량이 12 wt%인 전기방사 용액을 만든 후 50°C에서 6시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 PAN용액을 고전압 전달기구 NNC-60K-2 mA (Nano NC Co., Korea)를 사용하여 전기방사하였다. 지름 10 cm, 길이 25 cm인 원통형드럼을 사용하였으며 방사되는 주사기와 원통형 드럼과의 거리는 12 cm로 고정하였고 15 kV의 전압을 걸어주었다.

PAN 나노섬유의 전자선 조사를 위해 1.14 MeV의 전자선 가속기를 사용하였으며 시료의 전자선 조사는 전류를 7.46 mA로 설정하여 공기분위기 하에서 조사하였다. 총 조사량이 각각 1,000, 3,000, 5,000 kGy가 되도록 조사하였다.

전자선이 조사된 PAN 나노섬유를 알루미늄 호일로 감싼 후 hot-press장치 (CARVER, USA)에 올려놓고 180 °C와 220°C 온도에서 압력 없이 15분 동안 열을 가해준 후 1 metric ton의 압력으로 5분 동안 열압축시켰고 기계를 끈 상태에서 1시간 동안 온도를 내린 후에 샘플을 회수 하였다.

PAN 나노섬유의 가교 및 안정화 정도를 보기 위하여 겔화율을 측정하였고 용매는 DMF를 이용하여 속슬렛 장치에서 36시간 동안 추출하였다. 추출이 끝난 시료를 꺼내 진공오븐에서 60°C 온도에서 48시간 건조하여 아래와 같은 식과 같은 방법으로 겔화율을 구하였다. 여기서 W_i는 추출 전 시료의 무게를 나타내고 W_d는 추출 후 건조 처리된 겔의 무게를 나타낸다.

$$\text{겔화율}(\%) = (W_d/W_i) \times 100$$

안정화된 PAN 나노섬유의 열특성분석은 DSC (TA, DSC Q100)를 사용하여 측정하였고 안정화 단계에서 PAN 나노섬유의 안정화정도를 파악하고 화학구조변화를 측정하기 위하여 FT-IR분석을 하였다. 또한 PAN 나노섬유의 섬유형태와 표면상태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Jeol JSM 5910LV microscope)을 사용하여 나타내었다.

결과 및 논의

전기방사된 PAN 나노섬유와 전자선을 조사한 후 220

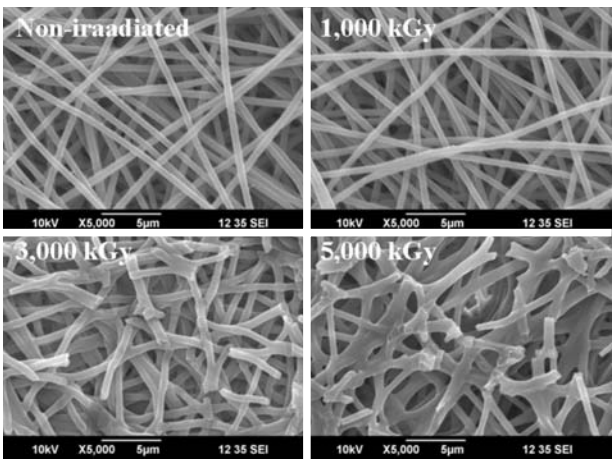

Fig. 1. SEM images of the thermal-pressed PAN nanofibers with various electron beam doses.

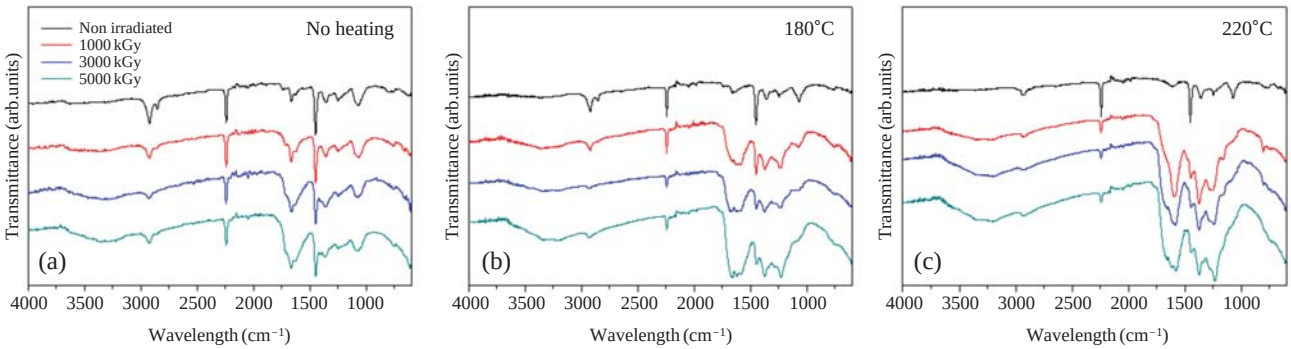

Fig. 2. FT-IR spectra of PAN nanofibers irradiated at various doses (a) non-thermal treatment, (b) thermal stabilization at 180°C, (c) thermal stabilization at 220°C.

°C에서 열압축 안정화 공정을 거친 PAN 나노섬유에 대한 주사전자현미경의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 주사전자현미경으로 확인해본 결과 PAN 섬유와 1,000 kGy의 전자선 흡수선량을 갖는 PAN 섬유는 직선상의 나노섬유 형태를 유지함을 확인할 수 있었고 열압축 안정화 공정을 거친 후에도 섬유의 형태를 유지하고 있음을 볼 수 있었다. 하지만 3,000 kGy와 5,000 kGy의 전자선 흡수선량을 갖는 PAN 나노섬유의 경우 열압축공정 단계에서 형태가 무너지고 섬유가 끊어져 있음을 확인 할 수 있었다. 이는 전자선 조사공정에서의 산화반응에 의하여 산소의 함량이 크게 증가하여 고분자의 결정성이 감소하여 압력과 급작스런 열에 의해 섬유가 절단 되었을 것이라 판단된다.

Fig. 2에서는 적외선 분광기를 이용하여 열압축안정화 공정을 거친 전자선이 조사된 PAN 나노섬유와 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 스펙트럼을 확인할 수 있다. PAN은 다수의 C≡N 피크를 가지고 있기 때문에 전자선 조사 전후 시료의 스펙트럼 모두에서 2,243 cm^{-1}에서 C≡N 피크가 관찰되었고 전자선 조사 후에는 조사량이 증가함에 따라 조금씩 C≡N 피크의 강도가 감소하였다. Fig. 2의 (a)에서 보는 바와 같이 전자선이 조사된 후에는 C=C, C=N 피크에 해당되는 1,620 cm^{-1}가 생성되었으며 ketone 피크에 해당되는 1,720 cm^{-1} 피크가 흡수선량이 증가함에 따라 크게 증가하였다. 이는 전자선 안정화 반응에서 산화반응이 동반되는 것으로 판단된다 (Collins *et al.* 1971; Mittal *et al.* 1994). Fig. 2의 (b)에서는 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 180°C의 온도에서 스펙트럼 변화가 없었다. 반면에 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 C=C, C=N의 공액화합물 피크인 1,670 cm^{-1}가 생겼고 C≡N 피크인 2,243 cm^{-1}의 강도는 상대적으로 크게 감소하였다. Fig. 2의 (c)에서도 180°C와 같은 경향을 보였으나 안정화가 더욱더 진행되

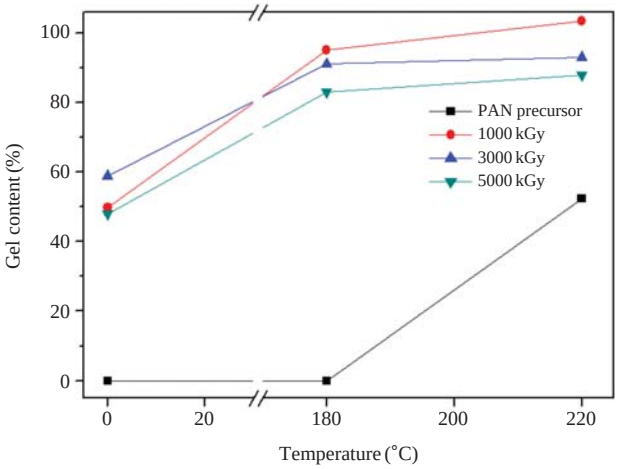

Fig. 3. Gel contents curves of PAN nanofibers at different irradiation doses.

었음을 확인 할 수 있었다. 열압축 안정화 공정의 경우 대부분의 표면적이 공기와 닿아있지 않기 때문에 공기 분위기에서도 산소가 포함된 작용기의 첨가반응을 기대하기 힘들지만 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 고리화 반응에서 개시제 역할을 수행하는 ketone기를 상당량 포함하고 있기 때문에 열압축공정에서도 안정화 반응이 진행되는 것으로 판단된다.

사다리구조로 변환된 안정화된 PAN 나노섬유는 불용, 불융한 성질을 갖게 된다. Fig. 3은 전자선 흡수선량별 온도에 따른 PAN 나노섬유의 겔화율을 나타낸 그래프이다. 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 180°C에서 겔화율의 증가가 없었고 220°C에서는 52%의 겔화율을 보였다. 이는 180°C 이하에서는 안정화 반응에 대한 효과가 없음을 의미한다. 반면 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 180°C에서도 겔화율이 증가하였으며 220°C에서도 소폭 증가함을 볼 수 있었다. 전자

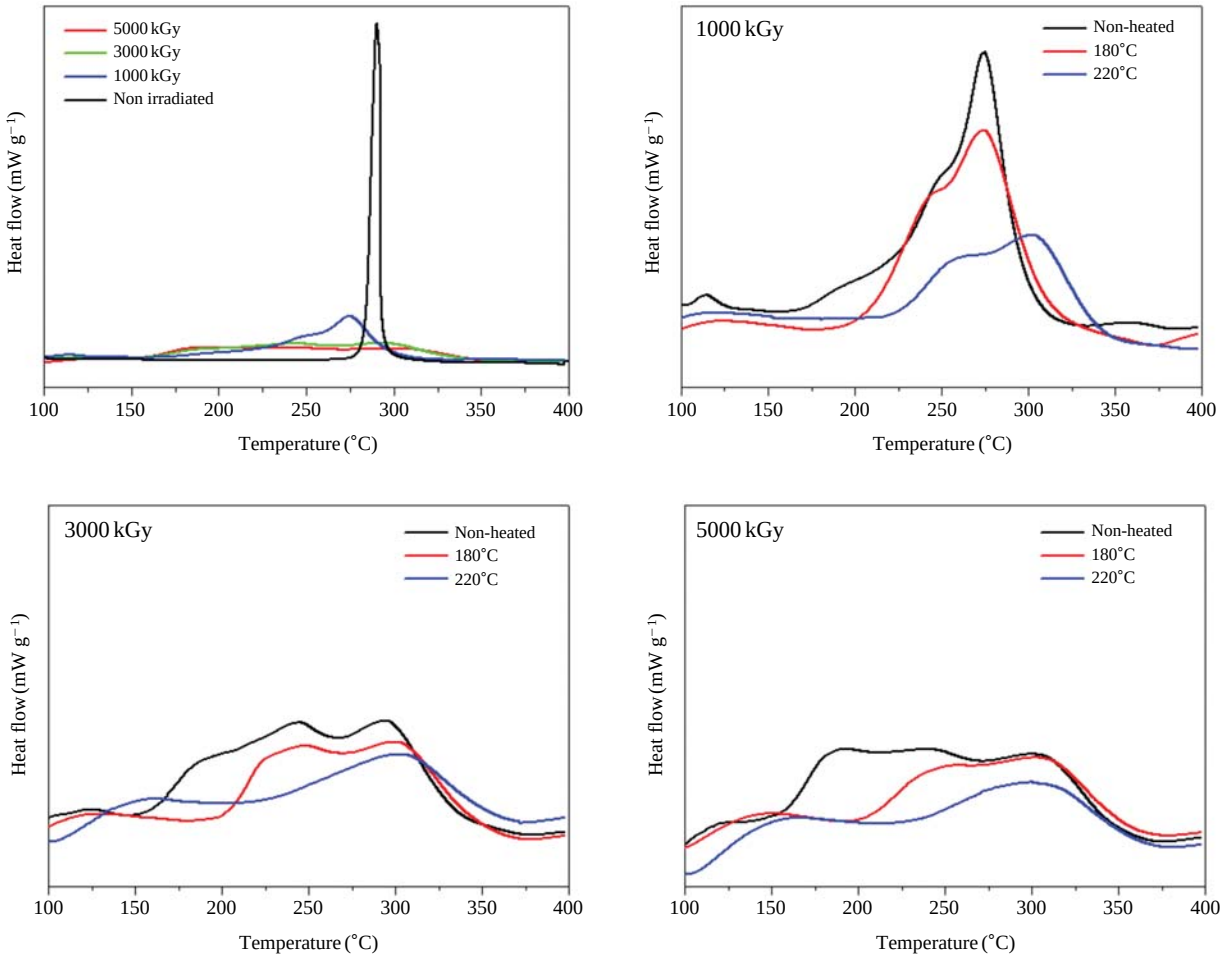

Fig. 4. DSC curves of PAN nanofibers at different irradiation doses and stabilization temperature.

선조사 된 PAN 섬유의 경우 더 낮은 온도에서도 안정화 반응이 진행됨을 알 수 있었고 이와 같은 결과는 앞서 확인한 FT-IR의 결과와 일치한다. 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 전체적인 겔화율의 경향은 비슷했으나 1,000 kGy가 조사된 PAN 나노섬유의 경우가 가장 높았다. 이러한 현상은 일정수준 이상의 전자선 조사 이후에는 안정화 반응 이외에도 동시적으로 분해반응 또한 활발하게 일어나기 때문에 겔화율이 상대적으로 떨어지는 것으로 판단된다.

전자선 흡수 선량에 따른 PAN 나노섬유의 열적 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 이전에 보고 된 바와 같이 좁은 온도 범위에서 강한 발열 피크가 나타났다. 이는 사다리 구조로의 변환 반응에 해당되는 피크로 가교 결합 및 분해반응 등의 부반응과 질량감소를 수반한다 (Rahaman *et al.* 1971). 전자선이 조사된 PAN 나노섬유는 이 발열피크의 강도가 약하고 낮은 온도에서부터 넓게 형성되어 있다. 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 160°C 전후에서 발열피크가 시작되는데 이는 앞의 결과와 마찬가지로 낮은 열처리 구간에서도 추가적인 안정화 반응이 진행될 수 있음을 의미한다.

발열피크의 강도는 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 감소하였으며 열처리 온도가 증가함에 따라 강도가 낮아지고 발열피크의 중심온도가 더 높은 온도로 이동하였다. 발열피크의 강도저하는 안정화가 상당부분 진행되었음을 의미하여 상대적으로 낮은 온도에서 시작되는 넓은 발열 피크는 전자선 조사시의 산화반응에 의한 케톤기의 첨가에 의해 낮은 온도에서부터 안정화 및 탈수소화 반응을 유도하는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 열과 압축을 동시에 가하여 PAN 나노

섬유를 안정화하고 전자선이 열압축안정화에 미치는 영향을 평가하였고, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 주사현미경을 통하여 나노섬유를 확인한 결과 1,000 kGy의 흡수선량을 갖는 PAN 나노섬유의 경우 열압축공정에서도 섬유형태를 유지하였고 3,000 kGy 이상의 흡수선량을 갖는 PAN 나노섬유의 경우 열압축공정에서 섬유의 형태가 부서짐을 확인하였다.
2. FT-IR결과에서는 전자선을 조사한 PAN 나노섬유의 경우 고리화 C≡N 피크가 크게 감소하였고 C=C, C=N 피크의 강도가 증가하였다. 이를 통해 고리화 반응이 진행되었음을 유추할 수 있고 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 안정화 공정에서의 피크의 변화가 없었다.
3. DSC 결과에서는 전자선 흡수선량이 높아질수록 고리화 반응 피크를 나타내는 발열피크의 높이가 감소하였으며 열압축공정에서의 온도가 증가함에 따라 피크의 높이가 감소하였고 피크의 중심온도가 더 높은 온도로 이동하였다.
4. 안정화 온도가 증가함에 따라 겔함량이 증가하였고 1,000 kGy의 경우 가장 높은 겔함량을 나타냈다. 이는 일정 조사량 이후에 분해반응이 상대적으로 우세하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

열압축공정의 경우 압축 과정에서 산소의 공급이 원활 하지 않아 산화 안정화 반응이 진행되기 힘드나 전자선 조사 후에는 케톤기의 생성으로 인하여 열압축공정이 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이와 같이 산화반응을 조절 함으로서 빠른 시간 내에 PAN 섬유를 안정화시키는 공정의 가능성을 확인 할 수 있었다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Collins GL, Thomas NW and Williams GE. 1988. Kinetic relationships between heat generation and nitrile consumption in the reaction of poly (acrylonitrile) in air at 265°C. *Carbon* **26**:671-679.

Grassie N and McGuchan R. 1971. Prolysis of polyacrylonitrile and related polymers-III. *Eur. Polym. J.* **7**:1357-1371.

Liu J, Zhou P, Zhang L, Ma Z, Liang J and Fong H. 2009. Thermo-chemical reactions occurring during the oxidative stabilization of electrospun polyacrylonitrile precursor nanofibers and the resulting structural conversions. *Carbon* **47**: 1087-1095.

Mittal J, Bahl OP, Mathur RB and Sandle NK. 1994. IR studied of pan fibers thermally stabilized at elevated temperatures. *Carbon* **32**:1133-1136.

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

Tan L and Wan A. 2011. Structural changes of polyacrylonitrile precursor fiber induced by γ-ray irradiation. *Mater. Lett.* **65**:3109-3111.

Yuan 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.

Manuscript Received: February 9, 2012
Revised: February 27, 2012
Revision Accepted: March 5, 2012