전자선 처리된 PAN 나노섬유의 열안정화 효과

김두영 · 전준표 · 신혜경 · 강필현*

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

Thermal Stabilization Effect of PAN Nanofibers Irradiated by Electron Beam Irradiation

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) is one of the most widely used precursor polymers for making high performance carbon fibers. Conversion of PAN fibers to good quality carbon fibers requires an essential stabilization step prior to carbonization. Electron beam irradiation is an excellent technique for modifying the physical properties of materials. This study aimed to elucidate the effects of electron beam irradiation on the stabilization reactions of PAN nanofibers. FT-IR analysis indicated that the stabilization of irradiated PAN nanofibers was initiated at a lower temperature. The TG curve of PAN nanofibers showed a significant decrease of weight loss step between 280 and 320°C. In the case of irradiated PAN nanofibers, weight loss sudden weight did not loss occurs.

Key words : Electron beam, Irradiation, Carbon nanofibers, Polyacrylonitrile

서 론

전기방사는 고분자 용액이나 용융물에 높은 전압을 인가함으로써 고분자 사슬 사이에 조성된 정전기적인 반발력과 음극과 양극 사이에 생성된 전기장을 이용하여 직경 수백 nm 크기의 섬유로 만들어진 부직포 웹을 얻는 기술이다. PAN의 경우 용융방사에 어려움이 있기 때문에 설치가 간편하고 간단한 전기방사를 사용하여 용이하게 고분자 섬유를 얻어낼 수 있다. 전기방사에 의해 얻어진 나노섬유는 배향성이 낮다는 단점이 있지만 기존 기술에 의해 제조된 극세섬유보다 큰 표면적과 미세기공의 조절이 가능하여 지지체, 필터, 광학전자 장치와 같은 다양한 분야에 응용할 수 있다 (Deniau *et al.* 1999).

탄소섬유는 layon, pitch, PAN 전구체 등으로부터 제조가 가능한데 그중에서 PAN 섬유는 높은 물성을 갖는 탄소섬유를 만드는 데 가장 적당한 전구체로 알려져 있다. PAN 섬유는 큰 방향 분자 배열을 갖고 있으나 고온에서 열처리 시에 발생되는 급격한 수축으로 인하여 나노섬유의 형태를 유지하지 못하거나 기계적 물성이 저하되는 문제점이 있다. 이러한 문제점은 안정화 공정을 통하여 해결이 가능하다. 보통의 열안정화 공정은 공기 중에서 200～300°C에서 산화시키는 공정으로 고리화 반응과 탈수소화 반응에 의해 용매에 녹지 않고 고온에

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

서 견딜 수 있는 사다리 구조를 형성한다. 이러한 안정화 공정은 탄소섬유의 물성을 결정하는 데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 나노섬유의 직선 형태를 유지하고 높은 수율의 탄소나노섬유를 얻을 수 있게 해준다(Kim *et al.* 2008).

전자선 조사는 고분자의 물성을 변화시키는 데 에너지적으로 효율적인 방법으로 고분자의 화학구조에 따라 가교, 절단, 그래프트 결합 등의 다양한 변화를 유도할 수 있다(Yuan *et al.* 1971). 또한 기존의 PAN 열안정화 공정에서 문제점으로 제기되는 제조시간과 에너지 소모가 작기 때문에 효율적인 탄소섬유 제조를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 전기방사된 PAN 나노섬유에 전자선을 조사한 후 200～260°C에서 열안정화하고 전자선이 PAN 나노섬유의 안정화에 어떠한 영향을 미치는지 특성을 살피기 위해 SEM, FT-IR, TGA, 겔화율을 분석하였다.

재료 및 방법

1. 시료

전기방사를 위한 PAN (d=1.184, Mw=150,000)은 Aldrich로부터 구입하였고 용매로서 *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 Showa에서 구매하여 정제과정 없이 사용하였다.

2. 전기방사

PAN을 DMF에 소량씩 첨가하여 용해시켜 12wt% 방사용액을 제조하였다. 제조된 고분자 용액을 정량공급주사기에 넣고 노즐과 컬렉터 사이에 15 kV의 전압을 인가하고, 노즐과 드럼 컬렉터 사이의 거리를 12 cm로 하여 고분자 용액을 유속 0.02 ml min^{-1}로 전기방사하였다. 컬렉터는 지름 10 cm의 원통형 드럼을 사용하였고 분당 회전수는 100 rpm으로 설정하였다.

3. 안정화 공정

전기방사된 PAN 나노섬유를 전자가속기를 이용하여 1.14 MeV의 에너지에서 4 mA의 전류로 설정하여 총 흡수선량이 2,000 kGy가 되도록 공기분위기에서 조사하였다. 전자선이 조사된 PAN 섬유와 전자선이 조사되지 않은 PAN 섬유를 200～260°C의 온도에서 120분 동안 열안정화하였다.

4. 분석

PAN 나노섬유의 형태를 관찰하기 위하여 주사현미경(SEM, jeol JSM 5910LV microscope)을 사용하여 나타내었고, 안정화 단계에서 PAN 나노섬유의 화학적 구조변화를 FT-IR을 통하여 분석하였다. 시료의 열적 안정성 및 분해거동을 평가하기 위하여 TGA (TA, SDT Q600)를 사용하였으며 질소 분위기에서 승온 속도를 분당 10°C로 하여 측정하였다. 안정화된 PAN 섬유의 가교 및 안정화 정도를 보기 위하여 겔화율 분석을 하였다. 겔화율은 속슬렛 추출기를 이용하여 DMF용매로 하여 36시간 동안 반응을 진행하였고 추출이 끝난 시료를 48시간 동안 진공 건조하였다. 겔화율은 아래 식에 나타낸 바와 같이 건조된 시료의 무게 (W_d)를 초기시료의 무게 (W_i)로 나누어 백분율로 표시하였다.

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

결과 및 논의

PAN은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 안정화 반응을 통해 고리모양 형태의 화합물로 구성되어 있으며 이상적인 안정화 반응의 경우 C=C와 C=N의 공액 화합물을 형성하게 된다(Rahaman *et al.* 2007). Fig. 2에서는 FT-IR 분석을 통해 전자선이 조사된 PAN 나노섬유와 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 열처리 온도에 따른 스펙트럼 변화를 확인할 수 있었다. 안정화가 되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 2,234 cm^{-1}에서의 C≡N 피크의 강도가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다(Mittal *et al.* 1994). 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 2,234 cm^{-1}에서의 C≡N 피크의 강도가 상대적으로 줄어들었을 뿐만 아니라 새롭게 1,720 cm^{-1}의 피크가 나타나는데 이는 ketone 피크로 전자선을 조사했을 때 산화 반응을 통해 산소의 함량이 증가함을 말해준다. PAN 안정화 반응에서의 산

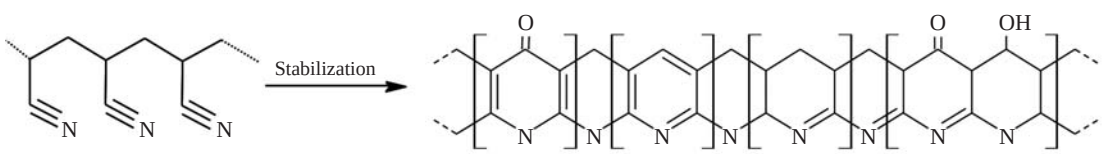

Fig. 1. Proposed chemistry of PAN stabilization.

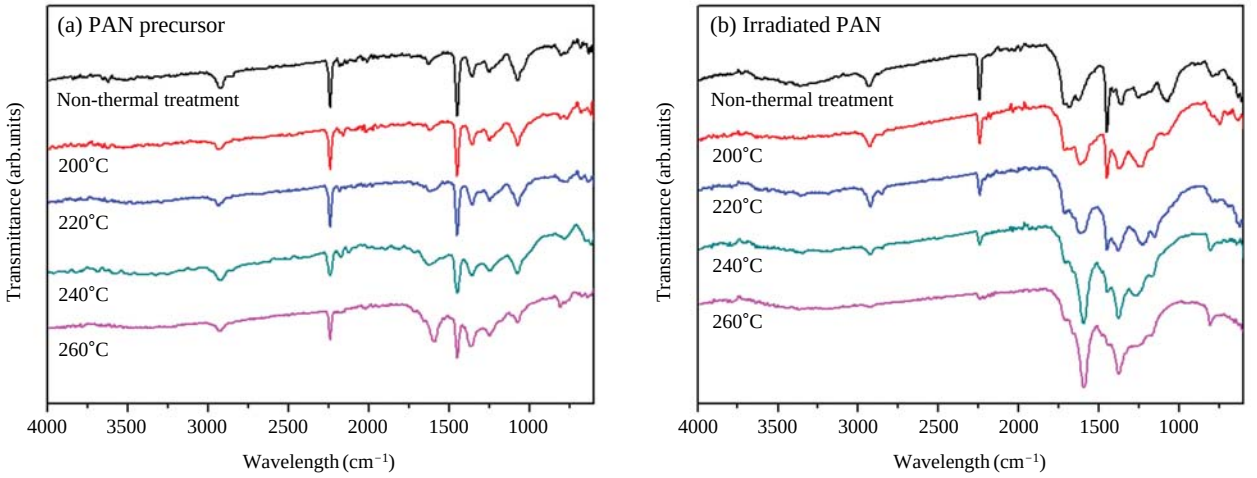

Fig. 2. FT-IR spectra of the PAN nanofibers heated at different temperatures: (a) PAN nanofibers precursor, (b) Irradiated PAN nanofibers.

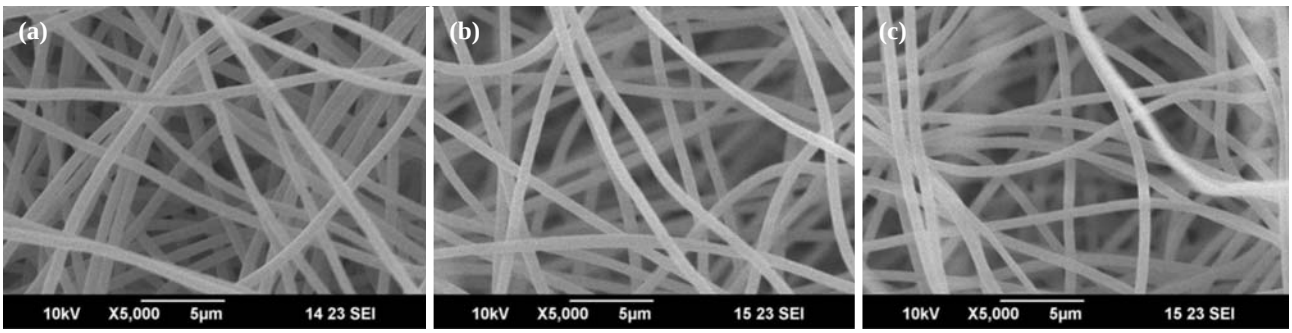

Fig. 3. SEM images of the PAN nanofibers: (a) PAN nanofibers precursor, (b) irradiated PAN nanofibers after thermal stabilization, (c) carbonized PAN nanofibers.

소를 포함한 작용기의 존재는 안정화 반응에서의 개시제 역할을 할 뿐만 아니라 안정화 반응을 가속화시키는 것으로 알려져 있다 (Collins *et al.* 1988). Fig. 2에서 볼 수 있듯이 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 C≡N 결합의 피크가 거의 줄어들지 않았고 고리화 반응 단계에서 생성되어지는 C=N, C=C의 공액화합물 피크인 1,690 cm^{-1} 피크 또한 관찰할 수 없었다. 반면에 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 비교적 낮은 영역대의 240°C의 온도에서도 안정화 반응이 이루어졌고 PAN 안정화를 가늠할 수 있는 피크인 1,690 cm^{-1}의 C=N, C=C 피크가 새롭게 생성되었다.

전기방사된 PAN 나노섬유, 전자선 조사 후 열 안정화된 PAN 나노섬유와 탄화 공정을 마친 PAN 나노섬유의 표면 형태를 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 전기방사된 섬유와 안정화 공정을 거친 섬유는 직경과 섬유형태가 큰 차이가 없다. 안정화 공정의 경우 형태학에 큰 영향이 없는 것으로 판단되며 탄화 공정을 거친 PAN 섬유에서도 섬유의 형태를 유지하고 있었다. 또한 일반적으로 탄화 공정의 경우 많은 수축이 일어나야 하지만 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 전기방사된 PAN 섬유와 직경에 큰 차이가 없는 것으로 보아 길이 방향의 수축과 길이의 직각 방향의 수축의 차이가 있음을 유추할 수 있다 (Thomas *et al.* 1997).

사다리 구조형태로 안정화된 PAN 나노섬유의 경우 용매에 용해되지 않는 특성이 있다 (Grassie *et al.* 1971). 각각의 안정화 정도를 확인하기 위하여 속슬렛 추출기를 사용하여 PAN 나노섬유의 겔화율을 측정하였다. Fig. 4는 전자선이 조사된 PAN 나노섬유와 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 안정화 온도에 따른 겔화율을 나타낸 그래프이다. 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 220°C까지는 열안정화에 따른 효과가 없었으며 240°C에서 35%의 겔화율을 보였고 260°C에서는 크게 증가하여 40%의 겔화율을 보였다. 반면에 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 상대적으로 낮은 200°C에서도 겔화율이 증가하였고 온도가 증가할수록 겔화율이 점차적으로 증가하였다. 전자선이 조사된 PAN 나노섬유

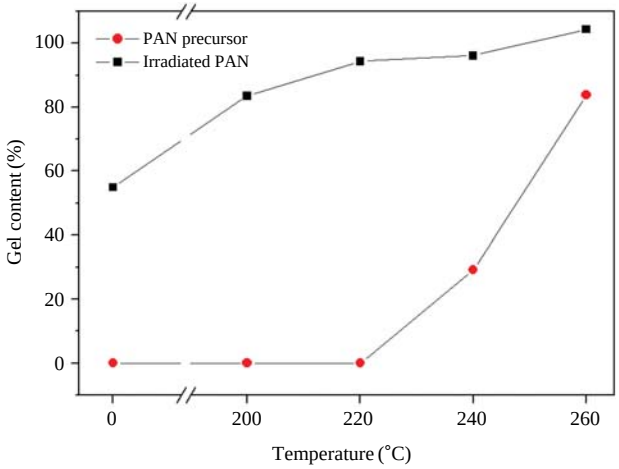

Fig. 4. Gel contents of PAN nanofibers as a function of the electron beam irradiation dose.

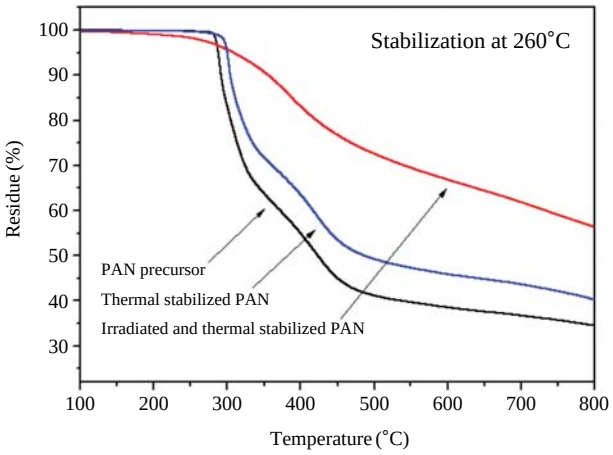

Fig. 5. TGA thermograms of PAN nanofibers precursor, thermal stabilized PAN nanofibers and irradiated PAN nanofibers after thermal stabilization.

의 경우 사다리 구조로의 개시제 역할을 하는 케톤기의 존재로 인하여 더 낮은 에너지에서도 안정화 반응이 진행되었고 상대적으로 높은 온도인 260˚C에서도 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유에 비해 더 높은 겔화율을 나타내었다. 반면에 상대적으로 매우 낮은 겔화율을 나타낸 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유는 240˚C 이하에서는 안정화 효율을 기대하기 어려울 것이라 판단된다.

전자선이 PAN전구체 나노섬유, 열안정화된 PAN 나노섬유와 전자선이 조사되고 열안정화된 PAN 나노섬유의 TGA 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. PAN 전구체 나노섬유의 경우 고리화 반응과 탈수소반응에 해당되는 280～320˚C 구간에서 28% 가량의 급격한 질량 감소를 보였다 (Deng *et al.* 1971). 열안정화된 PAN 나노섬유의 경우 비슷한 감소거동을 보이지만 20% 가량의 질량감소를 나타냈다. 반면에 전자선이 조사된 후 열안정화 공정을 거친 PAN 나노섬유의 경우 사다리 구조로의 전환이 진행되었기 때문에 급격한 질량감소를 나타내지 않았으며 200˚C에서부터 상대적으로 느린 속도로 서서히 질량이 감소하는 경향을 보였고 280～320˚C 구간에서는 6%의 질량감소를 보였다. 전구체 나노섬유, 열안정화된 PAN 나노섬유와 전자선이 조사된 후 열안정화된 PAN 나노섬유의 320˚C 이후의 질량감소 거동은 유사하게 나타났다.

전자선이 조사된 PAN 나노섬유와 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 열처리온도에 따른 1,000˚C에서의 잔류량 그래프를 Fig. 6에 나타냈다. 열처리 온도가 증가함에 따라 PAN 섬유의 고리화 반응이 진행되어 잔류량이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 전자선이 조사된

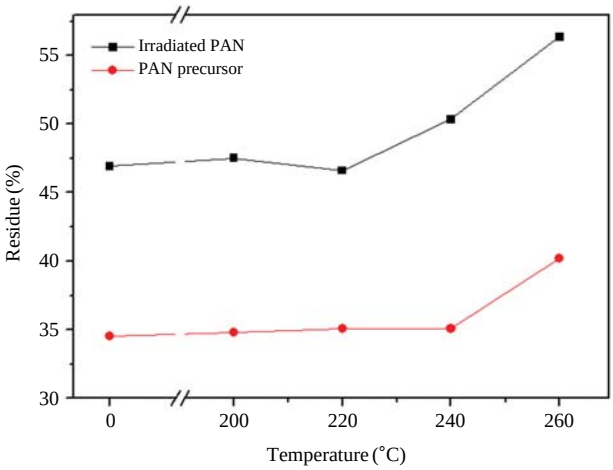

Fig. 6. TGA residue at 1,000˚C of PAN nanofibers with various stabilization temperatures.

PAN 나노섬유는 전자선이 조사되지 않은 PAN 섬유보다 잔류량이 12～16% 높았고 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 240˚C 구간에서 잔류량 증가를 보이지 않았지만 전자선이 조사된 PAN 나노섬유의 경우 6%의 잔류량 증가를 나타냈다. 전자선이 조사된 PAN 섬유는 높은 수율의 탄소섬유를 얻는 데 효율적이라 판단되며 상대적으로 낮은 온도에서도 안정화가 진행되므로 에너지 절감을 기대할 수 있다.

결 론

SEM이미지 결과 PAN 나노섬유에 전자선을 조사하고

열안정화한 후에도 나노섬유의 표면과 직경에는 큰 차이점이 없어 전자선 조사와 열안정화는 나노섬유의 형태학에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인하였다. FT-IR 결과에서는 전자선이 조사된 PAN 나노섬유가 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유보다 상대적으로 낮은 온도에서도 열안정화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 겔화율 분석에서 전자선이 조사되지 않은 PAN 나노섬유의 경우 220˚C까지 겔함량의 증가가 없었고 전자선이 조사된 PAN 나노섬유는 200˚C에서부터 겔함량이 증가하였다. TGA 분석에서는 전자선이 조사된 PAN 나노섬유는 급격한 질량감소를 나타내지 않았으며 최종수율은 전자선이 조사된 PAN 섬유의 경우 10～15% 높게 나타났다. 전자선 조사 후에 열안정화를 할 경우 상대적으로 낮은 온도에서도 안정화 효과를 기대할 수 있었고 같은 온도에서도 안정화의 정도가 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

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.

Deng SB, Bai RB and Chen JP. 2003. Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **260**:265-272.

Deniau G, Viel P, Valin F, Lecayon G, Pirlot C, Berthole JC, Demortier G and Delhale J. 1999. Analysis of the chemical transformations induced at the surface of polyacrylonitrile and polymethacrylonitrile films by 5 keV proton beams. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* **151**:109-117.

Grassie N and McGuchan R. 1970. Prolysis of polyacrylonitrile and related polymers-I. *Eur. Polym. J.* **6**:1277-1291.

Kim JH, Ganapathy HS, Hong SS, Gal YS and Lim KT. 2008. Preparation of polyacrylonitrile nanofibers as a precursor of carbon nanofibers by supercritical fluid process. *J. Supercrit. Fluids* **47**:103-107.

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.

Thomas JX, Michael A, McKinney and Charles AW. 1997. The thermal degradation of polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stabil.* **58**:193-202.

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 10, 2012
Revised: February 24, 2012
Revision Accepted: March 6, 2012