

〈研究論文(學術)〉

“이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 학술연구조성비에 의하여 연구되었음”

PAN 선구체로부터 활성 탄소섬유의 생산과 분석(I)

김진홍 · 이화선 · 박병기 · 정경락* · 김공주

전북대학교 공과대학 섬유공학과
*전북대학교 공과대학 화학공학과
(1992. 9. 23 접수)

Preparation and Analysis of Activated Carbon Fiber from PAN Precursor(I)

Jin-Hong Kim, Hwa-Sun Lee, Pyong-Ki Pak,
Gyeong-Rak Jheong* and Gong-Ju Kim

*Department of Textile Engineering, College of Engineering,
Chonbuk National University, Chonju, Korea*

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chonbuk National University, Chonju, Korea*

(Received September 23, 1992)

Abstract—In the PAN-based ACF manufacturing system stabilization step was improved with chemical treatment (preoxidation) in order to yield higher carbon content and to avoid excessive fragmentation during carbonization and activation process.

The optimal condition of preoxidation was at 180°C for 4 minutes in sodium glyceroxide in glycerine (concentration of NaOH was 0.02 meq/g).

To investigate low temperature stabilization effect, preoxidized PAN fiber heated 220°C to 260°C as a function of treatment time and oxidative gas atmosphere, and analysed by infrared spectrum and TGA. As a results of IR and TGA, it was clear that impregnated[preoxidative] PAN had 14% higher residual than untreated PAN at 1000°C and the optimal condition of stabilization was at 260°C for 3.5 hours within N₂ atmosphere.

1. 서 론

본 연구는 심각한 공해문제, 환경문제를 해결하기 위한, 유해성분 제거용 필터 등 흡·탈착에 관계되는 제품의 재료 생산에 도움을 주고자 미세한 pore를 다량 분포시킨 Polyacrylonitrile(이하 PAN이라 칭함) based Active Carbon Fiber(이하 ACF라 칭함) 제조의 기초기술을 확립하려고 시도한 안정화(stabilization)의 개선 과정이다.

PAN은 일반적으로 산화(oxidation), 탄화(carbonization), 흑연화(graphitization)의 3단계로 열분해

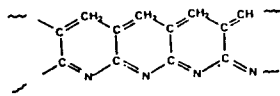
한다고 알려져 있다.¹⁻⁵⁾

산화단계는 탄화나 흑연화 단계에서 자주 일어나는 절단을 방지하고 니트릴(nitrile)의 환상화(cyclization)를 촉진시키기 위한 공정이다. 그러나 이 과정에서 PAN은 구조적으로 가교화와 이온성(ionic) 작용기를 형성하여 열 경화성 물질(thermoset material)이 되기 때문에 발열반응과 산화시간(oxidizing time)을 조절하기 어렵고 탄화시 무게가 현저하게 감소 된다.^{1,6)}

PAN은 탄소섬유(Carbon Fiber: CF)를 제조하는데 가장 적합한 선구체(precursor)로 알려져 있고,

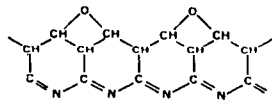
현재까지 PAN의 열적 산화(안정화)에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으나, 학자에 따라서 연구방법과 산화 메카니즘에 많은 견해차이를 나타내고 있다.

Hantz⁷⁾는 IR 분석을 통해서 C≡N의 흡수가 줄고 C=N의 흡수가 증가하는 현상을 볼 때 PAN 섬유에 환상화가 아래와 같이 형성된다고 주장했지만 1000°C까지 탄화되는 동안 CO₂, CO가 방출되는 현상을 설명하지 못했다.



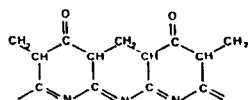
Chemical Structure of Oxidized PAN

Standage와 Matkowsky⁸⁾는 IR분석을 이용한 연구에서 아래와 같이 산소가 포함되는 구조를 제창했다.



Chemical Structure of Oxidized PAN

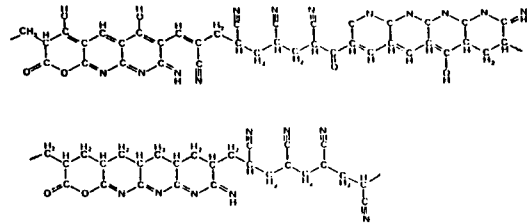
또한 Watt⁶⁾는 PAN을 공기, 진공상태로 220°C에서 열분해(산화)시켜 물리적 특성, 원소분석, IR Spectroscopy 등으로 분석하여 아래와 같은 구조를 갖는다고 주장했다.



Chemical Structure of Oxidized PAN

최근 Goodhew⁹⁾는 불활성 기체 분위기에서 PAN 섬유를 열처리해 주므로써 산화된 PAN 섬유를 생산할 때 형성되는 구조에 대하여 IR 분석을 통해서 아래와 같은 A, B 구조를 제안했는데 이 구조는 PAN 섬유의 산화상태를 가장 적절하게 설명했다고 알려져 있다.

Goodhew,⁹⁾ Grassie and Hay,¹⁰⁾ Shindo¹¹⁾ 등은 IR 분석을 통해서 수산화기와 카보닐기의 peak가 나타나는 것으로 미루어 100%의 환상화나 완전 방향성인 구조의 형성을 부인했고, 처리조건, 선구체의 종류 등에 따라서 환상화의 수율이 달라진다고 주



Chemical Structure of Oxidized PAN

장했으며, TGA 분석을 활용하여 열안정성을 확인했다. Cook¹⁾은 PAN을 여러가지 조건으로 안정화시키고 TGA, DTA로 분석하여 열안정성이 가장 높은 즉, 1000°C에서 잔존량이 가장 많은 산화된 PAN이 ACF 제조에 유용하다고 보고하였다.

본 연구에서는 잔존량이 많은 oxidized PAN을 얻기 위하여 PAN 섬유를 glyceroxide in glycerine에 침지(impregnation)시켜 주므로써 안정화를 가속화하고 탄화시 높은 탄소함유량을 갖도록 화학 처리(preoxidation)를 실시했다.

따라서 첨가제(NaOH)의 농도, 처리온도, 처리시간 등 처리조건을 변화시키면서 preoxidation (침지)해 준 PAN 섬유의 특성을 TGA로 분석하여 최적조건을 찾아내고, 그 조건으로 얻어진 시료를 처리온도, 처리시간, 불활성 기체의 종류 등 조건을 변화시켜 산화(안정화)를 행한 다음, 여기서 얻어진 산화된 PAN 섬유를 Goodhew,⁹⁾ Grassie and Hay,¹⁰⁾ Shindo¹¹⁾ 등이 활용한 IR과 TGA 방법으로 분석하여 열안정성(thermal stability)을 평가하므로써 ACF 제조시 최적 안정화(stabilization) 조건을 찾아내고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서 PAN(12K, 6.5 g/denier)을 퍼클로로에틸렌으로 정련하여 방사유제를 제거한 다음 실험 재료로 사용했다.

2.2 시 약

다음과 같은 시판 1급 시약을 사용했다.

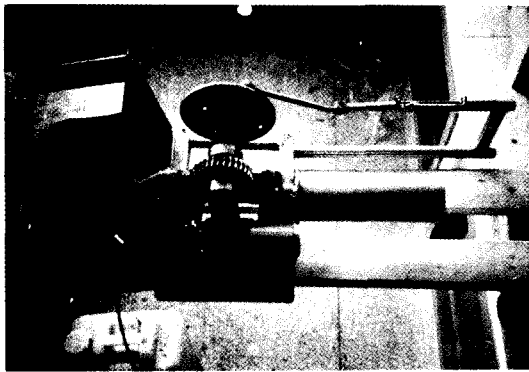
Sodium hydroxide(NaOH) - Shinyo pure chemicals Co. LTD

Glycerol(CH₂(OH)CH(OH)CH₂(OH)) - OSAKA 藥理化學工業(주)

Perchloroethylene(C_2Cl_4)—照和化學(주)
Nitrogen(N_2) 가스

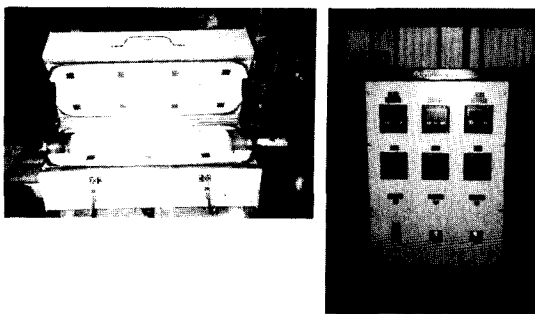
2.3 실험기구

* 초저속 모터: 시료를 연속처리방식으로 처리하기 위하여 세영전기에서 특수제작한 모터를 사용했다.



* 건조오븐: International Engineering Co.제 오븐으로 시료를 건조시키는 공정에서 사용했다.

* Electronic Balance: 소수점이하 4자리까지 측정할 수 있는 A & Company Limited제 저울로써 시료의 무게를 측정하는 공정에서 사용했다.



* High Temperature Furnace: CM Furnaces INC.에서 제작한 $1400^{\circ}C$ 까지 열처리할 수 있는 전기로로써, 산화, 탄화, 활성화 공정에서 사용했다.

2.4 실험장치

2.4.1 실험장치

개략적인 실험장치와 공정을 Fig. 1과 2에 도시했다. 각 공정에 이용한 bath는 $600 \times 150 \times 50$ mm

크기의 스테인레스강철로 제작했고, 연속시스템에서 장력을 최소화시키기 위하여 $\phi 20$ mm 크기의 스테인레스 롤러와 테프론을 조합시킨 가이드를 제작하여 시료가 처리 도중에 롤러로부터 이탈하지 않도록 했다.

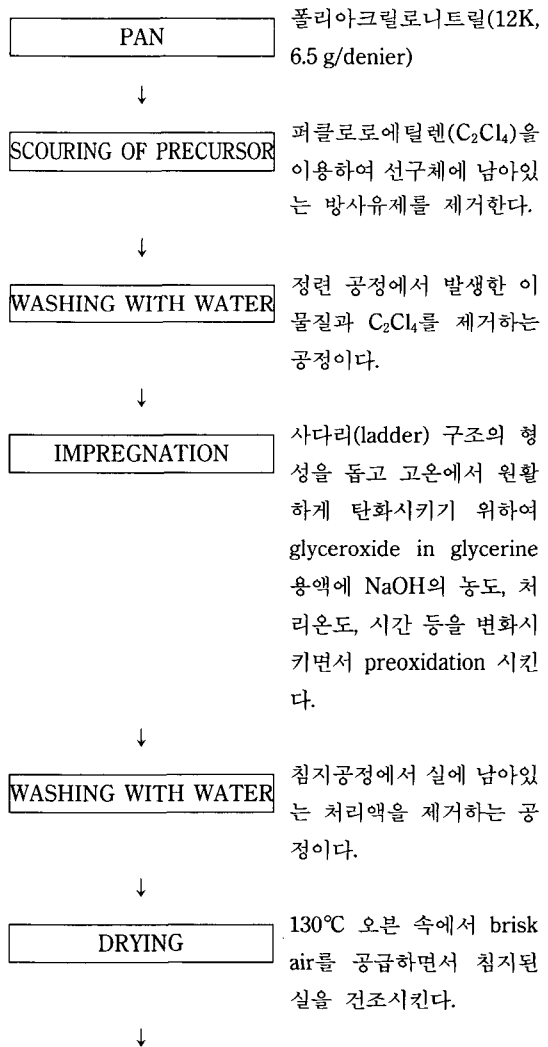
2.4.2 분석장치

TGA: Germany, Bruker Co., Model: IFS-66

IR: U.S.A., Perkin-Elmer Co., Model: Perkin-Elmer-7

2.5 실험공정 및 방법

PAN의 안정화 공정은 다음과 같다.



폴리아크릴로니트릴(12K, 6.5 g/denier)

퍼클로로에틸렌(C_2Cl_4)을 이용하여 선구체에 남아있는 방사유제를 제거한다.

정련 공정에서 발생한 이물질과 C_2Cl_4 를 제거하는 공정이다.

사다리(ladder) 구조의 형성을 돕고 고온에서 원활하게 탄화시키기 위하여 glyceroxide in glycerine 용액에 NaOH의 농도, 처리온도, 시간 등을 변화시키면서 preoxidation 시킨다.

침지공정에서 실에 남아있는 처리액을 제거하는 공정이다.

$130^{\circ}C$ 오븐 속에서 brisk air를 공급하면서 침지된 실을 건조시킨다.

STABILIZATION

사다리 구조가 형성되는 공정으로 온도, 시간, 산화성 가스 등을 변화시키면서 산화(안정화)하는 공정이다.

2.5.1 정제 및 침지공정

Fig.1과 같이 정제와 침지 공정을 조합시켰는데, 침지공정에서는 탄화촉진제 NaOH 농도를 0.02 meq/g, 0.04 meq/g, 0.05 meq/g 등과 같이 변화시키면서 glycerol에 첨가했고, 온도는 170, 180, 190 °C로 시간은 3분, 4분, 5분간 열처리하여 chemical preoxidation을 실시했다. 또 침지통을 가열할 때 방출되는 유해 가스는 후드로 방출시켰다. 건조오븐은 furnace의 내부에 설치되어 있는 튜브 속으로 수분이 증발, 응집하여 섬유가 다시 젖는 현상을 방지하기 위해 기포발생기로부터 나오는 brisk air를 공급하여 시료를 건조시켰다.

침지통의 온도는 예비 실험을 통하여 설정했는데, 160°C 이하 혹은 190°C 이상에서는 효과가 없거나 섬유가 심하게 손상되는 현상을 관찰할 수 있었다. 또 이 공정에서 시료가 수축하여 시료의 진행 속도가 약간 증가되고 시료의 색이 황색으로 변하는 것도 관찰할 수 있었다.

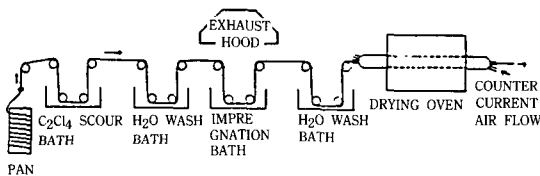


Fig. 1. Flow diagram of scouring and impregnation.

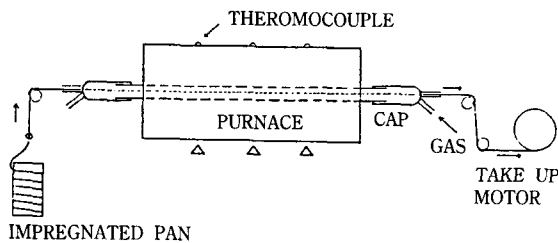


Fig. 2. Flow diagram of stabilization.

2.5.2 안정화 공정

Fig.2는 산화공정인데 furnace의 전원이 3부분으

로 나뉘어져 장착되어 있고, 온도변화를 정확하게 관측하기 위하여 900 mm의 furnace에 3개의 thermocouple을 장착시켰다. Fig.2의 cap은 양단에 실과 가스가 흘러 들어갈 수 있도록 가지를 달아주었다.

침지공정을 거친 PAN은 온도(220~270°C), 처리 시간(1시간 30분~3시간 30분), 분위기 가스(N₂, static air, brisk air)와 같은 인자를 변화시키면서 처리해 주었다. 이렇게 처리해 주면 시료가 광택있는 검정색으로 변했다.

2.5 IR, TGA 분석

2.5.1 IR

산화된 PAN을 FT-IR 분석하여 구조의 변화를 관찰하고 최근 발표된 산화 메카니즘과 비교하여, 구조적인 안정성을 평가했다.

2.5.2 TGA

각 공정에서 처리된 시료를 TGA 분석하여 여러 조건별 시료들의 열안정성을 평가했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 침지 공정

3.1.1 TGA 분석결과

Table 1과 같은 조건으로 처리하여 TGA 분석했을 때 실험 No.2는 300°C에서의 잔존량이 83.2%로 나타났다.

300°C일 때 잔존량으로 침지 공정의 필요성을

Table 1. Residual percent of precursor at 300°C by TGA analysis

Treat. No.	NaOH conc. (meq/g)	Treat. temp. (°C)	Treat. time (min)	Residual % at 300°C
1	0.02	170	3	75
2	0.02	180	4	83.2
3	0.02	190	5	77.8
4	0.04	170	4	76.9
5	0.04	180	5	76.7
6	0.04	190	3	68.3
7	0.05	170	5	80.0
8	0.05	180	3	68.4
9	0.05	190	4	63.7

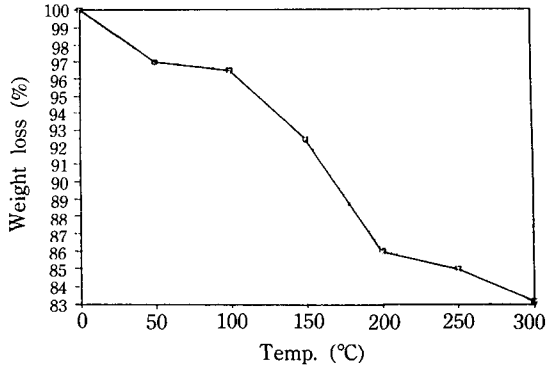


Fig. 3. TGA graph of chemical preoxidized PAN fiber.
(0.02 meq/g, 180°C, 4 min)

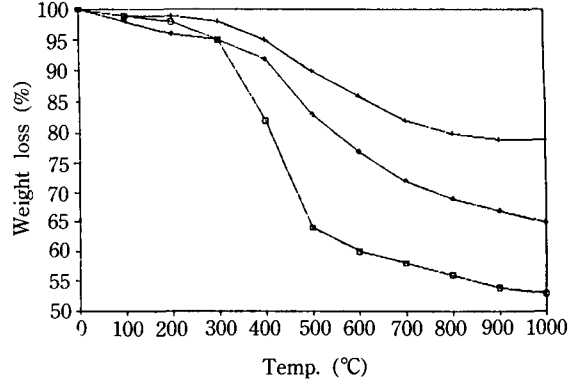


Fig. 5. TGA graph for experiment No. 1, 6, 9.
□, No. 1; +, No. 9; ○, No. 6

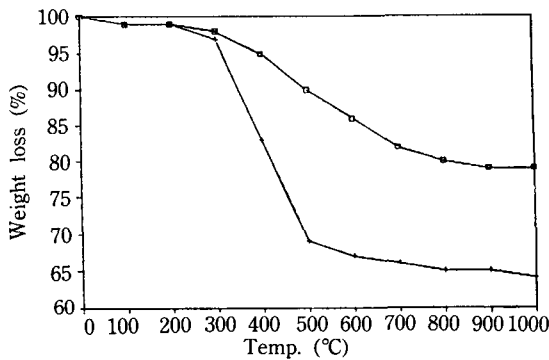


Fig. 4. TGA graph for treated PAN and untreated PAN.
□, Treated; +, Untreated

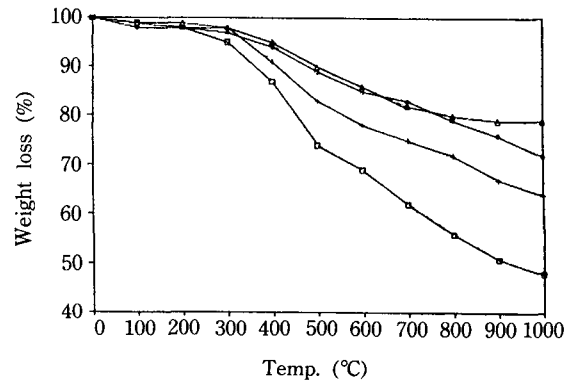


Fig. 6. TGA graph for relationship between treating temp. and weight loss (N₂ atmosphere, 3.5 h).
□, 190; +, 230; ○, 240; △, 260

평가한 이유는 침지 다음 공정한 안정화 공정에서 200°C로부터 300°C까지 열처리하여 구조적인 안정성을 부여하기 때문에 300°C 이상의 잔존량을 평가하는 것은 의미가 없다. 또한 침지시킨 PAN과 미처리(control) PAN을 N₂ 분위기 속에서 260°C로 3시간 30분동안 산화하여 그 결과를 조사했는데 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 1000°C에서 침지시킨 PAN은 21%의 무게감소를 보였으며, 미처리 PAN은 36%의 무게감소를 나타냄으로써 침지 공정이 탄화 후 잔존량을 많게 해준다는 것을 알 수 있었다.

3.2 안정화 공정

3.2.1 TGA 분석결과

Table 2와 같은 조건으로 실험을 행하고 TGA로 분석한 결과 1000°C로 열처리한 선구체의 잔존량이

Table 2. Residual % of precursor at 1000°C by TGA analysis

Treat. No.	Treat. temp. (°C)	Treat. time (h)	Atmosphere (gas)	Residual % at 1000°C
1	220	1.5	N ₂	55
2	220	2.5	Static air	65
3	220	3.5	Air	64.2
4	240	1.5	Air	66
5	240	2.5	N ₂	61
6	240	3.5	Static air	66
7	260	1.5	Static air	66
8	260	2.5	Air	64
9	260	3.5	N ₂	78

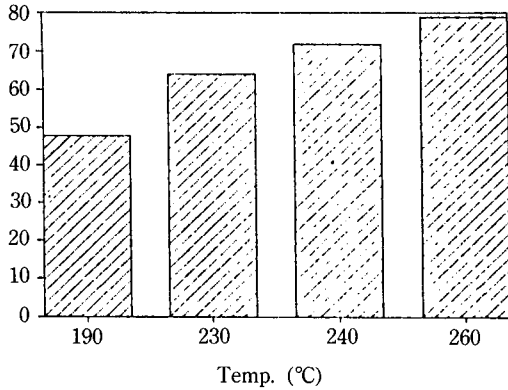


Fig. 7. Relationship between treating temp. and weight loss (N₂ atmosphere, 3.5 h).

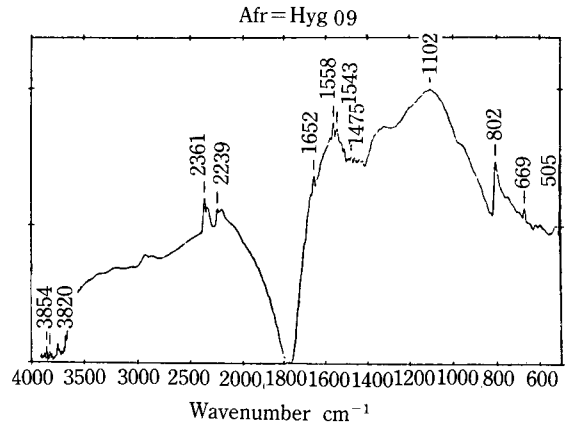


Fig. 9. IR analysis for oxidized PAN (260°C, 3.5 h, N₂).

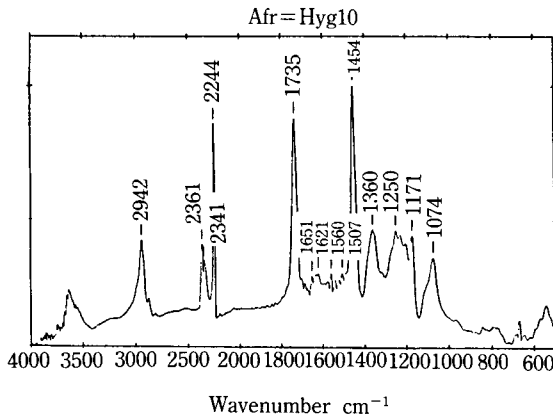


Fig. 8(a). IR analysis for untreated PAN.

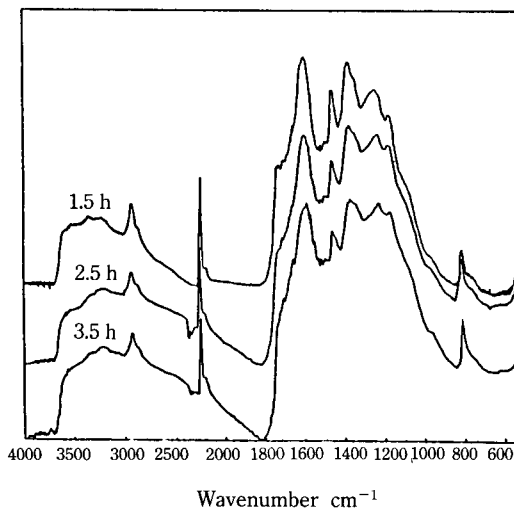


Fig. 8(b). C≡N loss as a function of treatment time at 220°C.

Fig. 5와 같이 얻어졌는데, 실험 No. 9의 조건일 때 잔존량이 제일 많았다.

이와 같은 결과를 기초로 열안정성을 평가하기 위하여 분위기는 N₂, 처리시간은 3.5 시간으로 고정시키고 열적산화 온도와 무게감소의 관계를 나타냈더니 Fig. 6, 7과 같이 처리온도가 증가할수록 무게감소가 줄어드는 즉, TGA 1000°C에서 잔존량이 190°C로 처리한 것은 48%, 230°C로 처리한 것은 64%, 240°C로 처리한 것은 72%, 260°C로 처리한 것은 79%로서 열안정성이 증가하는 결과를 얻었다.

3.2.2 IR 분석결과

FT-IR로 분석한 결과 주목할 만한 사항은 안정화가 진행되는 과정에서 C≡N(2240 cm⁻¹)의 흡수가 약해지고 있다는 점이다. Fig. 8(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 220°C에서 산화한 시료는 시간이 경과함에 따라 C≡N의 흡수가 약해지고 있음을 확인할 수 있다.

실험 No. 9을 IR 분석하면 산화된 PAN, Fig. 9의 구조에는 약간의 CH₂(1465 cm⁻¹), C≡N(2260~2240 cm⁻¹) 그리고 C-O(1300~1000 cm⁻¹) 등이 존재하고 C=C(1600~1475 cm⁻¹), C-N(1350~1000 cm⁻¹), OH(3500~3200 cm⁻¹), NH(3500~3100 cm⁻¹) 등이 다량 존재하는 것으로 볼 때 그 구조가 단위구조 즉, 완전 방향성 환상구조가 아니며 정량적인 측정이 불가능하다고 믿어진다.

이 결과는 Goodhew⁹⁾가 제안했던 구조와 잘 부합되고 있으며, TGA 분석에서 가장 많은 잔존량을

남긴 실험 즉 No.9(처리온도 260°C, 처리시간 3.5 h, N₂ 분위기)과 같은 조건으로 thermal oxidation시켜 준 PAN은 ACF를 제조하기에 충분한 열안정성이 부여 되었다고 생각한다.

4. 결 론

1. 0.02 meq/g의 NaOH를 탄화촉진제로 사용한 glyceroxide in glycerin 속에 180°C로 4분간 처리한 침지 PAN을 TGA 분석한 결과 300°C에서 83%의 가장 높은 잔존량을 나타냈다.
2. 침지시킨 PAN과 미처리 PAN을 N₂ 분위기 하에서 260°C로 3.5 시간동안 thermal oxidation 시켰을 때 TGA로 분석한 결과 1000°C에서 침지시킨 PAN의 잔존량이 미처리 PAN보다 14% 높았다.
3. 여러가지 조건으로 산화시킨 시료를 1000°C까지 TGA로 분석하면 260°C에서 3.5 시간동안 N₂ 분위기로 thermal oxidation시켜준 PAN이 78%의 최대 잔존량을 나타냈고, 그 조건을 최적 안정화 조건이라고 판단했다.

참고문헌

1. F. L. Cook, "Synthesis and Thermal Characteristics of Polyacrylonitrile Models", Ph.D. Thesis, Ga. Inst. of Technol. (1975).
2. V. S. Menikheim, U. S. Patent, No. 3, 814, 577 (June 1974).
3. S. K. Gupta, *Chem. Age India.*, 27(11), 961 (1976).
4. W. Burlant and J. Parsons, *J. Polymer Sci.*, 22, 249 (1956).
5. K. Myamichi, *et al.*, *J. Soc. Fiber Sci. Tech. Japan*, 22, 538 (1966).
6. W. Watt, Proc. 3rd Conf. On Ind Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind. London, p. 131, 1971.
7. R. C. Hantz, *Tex. Rec. J.*, 20, 786 (1950).
8. A. E. Standage and R. D. Matkowsky, *European Polymer J.*, 7, 775 (1971).
9. P. J. Goodhew, A. J. Cltke and J. E. Bailey, *Mater. Sci. Eng.*, 17, 3 (1975).
10. N. Grassie and J. N. Hay, *J. Polymer Sci.*, 56, 182 (1962).
11. A. Sindo, Report Osaka Industrial Research Institute, No. 317, 1961.