한국교통대학교 융·복합기술연구소 논문집, Vol. 12, No. 1, pp. 13-18 (2022)
https://doi.org/10.22710/JICT.2022.12.1.013
Copyright ⓒ 2022 ICT
ISSN : 2233-8667

현탁중합으로 합성된 구형 PAN 수지의 구형 활성탄의 전구체로서의 활용

염 혜 원 · 김 홍 경*

한국교통대학교 나노화학소재공학전공

Application of Suspension-Polymerized Spherical PAN beads as a Precursor of Spherical Activated Carbon

Hyewon Yeom · Hongkyeong Kim*

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, 27469, Korea
(Received 2022.11.01. / Accepted 2022.11.17.)

Abstract : Polyacrylonitrile was synthesized through suspension polymerization and then sieved to obtain spherical beads with a size of 200~510 μm. PAN was copolymerized with 2 mol% MMA monomer which is known to promote cyclization and crosslinking of nitrile group. The resonance cyclization reaction of the nitrile group in the synthesized PAN beads was observed near 170°C with thermal analysis and FT-IR. The reaction conversion of the nitrile group in spherical beads was 23% during heat treatment, which was lower than that of the well-oriented PAN fiber used as a precursor of carbon fiber. This is because the stereo-regularity of molecular chains in the form of a random coil (spherical bead) is much lower than that of PAN fiber. It was confirmed that the compressive strength of the spherical PAN bead was greatly improved through the resonance cyclization and shrinkage according to the heat treatment, and it was also observed that the pores in PAN beads were formed after the heat treatment.

Key words : polyacrylonitrile(폴리아크릴로니트릴), carbonization(탄화), spherical activated carbon(구형 활성탄), resonance cyclization(공명고리화), suspension polymerization(현탁중합)

1. 서 론

유해물질 제거용 흡착제로는 다공성 소재가 주로 사용되고 있고, 그중에서 일반적으로 활성탄이 가장 많이 쓰이고 있다. 주로 활성탄은 높은 비표면적 및 미세기공구조에 따라 다양한 흡착 특성을 나타낸다[1-12]. 고체 흡착제의 기공크기는 IUPAC의 기준에 따라 2 nm 이하는 micropore, 2~50 nm는 mesopore, 50 nm 이상은 macropore로 분류된다. 활성탄은 흔히 피치계 원료로부터 얻어지거나 천연 목재 또는 열경화성 수지의 탄화 과정을 통해 만들어지기도 한다. 이러한 활성탄은 주로 유해 물질 흡착 및 제거를 목적으로 정수시설, 식품제조공정, 용제회수분야 등 다방면으로 사용되고 있다. 화학방호복 및 방독면 등의 충전재로 사용되는 활성탄의 경우 적용 제품의 특성상 활성탄 입자의 충돌 및 마모가 자주 발생하기 때문에 가급적 각지지 않은 구형의 입자로 제조될 때 우수한 내구성을 보인다. 피치계 원료나 목재로부터 얻어지는 활성탄은 이러한 구형 입자를 형성하기 어려워 대개 페놀수지나 퓨란 수지와 같은 열경화성 수지의 구형입자를 합성한 후 이를 탄화시켜 얻기도 한다[1-5].

polyacrylonitrile (PAN)은 고성능 탄소섬유의 제조를 위한 전구체로의 사용이 매우 잘 알려져 있다. 탄소섬유 전구체인 PAN 섬유는 안정화(stabilization), 탄화(carbonization), 흑연화 (graphitization) 공정을 거치며, 이 일련의 과정들 중 안정화 과정에서 PAN 섬유는 분자내 또는 분자간 가교 결합이 발생하여 고온에서 쉽

*Corresponding author, E-mail: kim0226@ut.ac.kr.

게 용융되지 않고 또한 탄화 과정을 거쳐 탄소섬유로 사용될 수 있게 된다[13-17].

본 연구에서는 탄소섬유 제조의 전구체로 주로 사용되어 온 PAN 수지를 구형 활성탄의 전구체로 사용하기 위하여 현탁중합을 통해 구형 입자를 형성하고, 이를 구형 활성탄 입자의 전구체로 사용할 수 있는지 확인하기 위하여 열처리 과정을 통해 열안정성의 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

2.1 시약

본 연구에서 사용된 시약은 모두 1급 시약으로 단량체로 사용되는 아크릴로 니트릴 모노머 (AN, 삼전화학, 99%)는 잔존하고 있는 중합 금지제를 제거하기 위하여 1%의 수산화나트륨 수용액과 반응시켜 중합 금지제를 제거한 후 다시 증류수를 이용하여 3회 세정한 뒤에 실험에 사용하였다. 공 단량체로 메틸메타크릴레이트 (MMA, 삼전화학, 99%)도 마찬가지로 방법으로 중합 금지제를 제거하여 사용하였다. 현탁 안정제로는 polyvinylalcohol (PVA 1500, Junsei), 중합 개시제로 azobisisobutyronitrile (AIBN, 98%, Junsei)을 정제하여 사용하였다.

2.2 실험방법

현탁중합을 이용하여 poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate) 공중합체를 제조하기 위한 중합장치로 1,000 ml 용량의 baffle 달린 4구 반응조, 항온수조, 냉각기, 온도 컨트롤러 및 기계식 교반기 등으로 구성하였다. 현탁중합은 현탁 안정제로 PVA를 0.05% 사용하였으며, 탈이온수 (deionized water)를 이용하여 PVA를 70℃ 분위기로 20분간 완전용해 하였고, 단량체가 포함되어 있는 유기상으로는 단량체인 AN 및 MMA와 더불어 중합 개시제인 AIBN을 1 wt% 사용하여 준비하였다. 단량체의 비율은 몰비로 AN : MMA = 98 : 2로 하여 polyacrylonitrile의 성질을 극대화하였다.

먼저 중합반응기에 70℃에서 완전히 용해시킨 PVA 수용액상을 넣은 후 유기상을 주입하고 55℃에서 5분간 sonication 시켜 현탁 입자의 초기 형성을 유도하였다. 이후 현탁 입자를 안정화 시킨 다음 70℃에서 12시간 이상 질소 분위기 하에서 중합을 진행하였다. 중합이 종료되면 상온에서 냉각 후 수지를 여과하여 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척 후에는 상온에서 하루간 방치하여 건조시킨 후 60℃의 진공오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 건조된 입자는 체거름을 통해 200~510㎛ 크기의 입자만을 선별하였다.

최종적으로 얻어진 구형 PAN 입자에 대해 200℃에서 각 시간 동안 열처리 한 후 상온의 KOH 수용액 내에서 24시간 동안 교반함으로써 표면처리하였다.

3. 결과 및 고찰

현탁 중합을 거쳐 형성된 polyacrylonitrile 입자의 광학 현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 전술한 중합 조건에서 얻은 PAN 입자는 입도분포를 갖게 되는데 체거름을 통하여 200~510㎛ 규모의 입자를 모았으며, 이때 건조된 전체 입자 중 200~510㎛ 크기의 입자의 비율은 75.4 wt%로 가장 많은 분포를 나타냈다.

PAN은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 안정화 공정으로 알려진 고온에서의 고리화 (cyclization), 탈수소화 (dehydrogenation) 및 산화 (oxidation)등이 순차적 또는 경쟁적으로 나타나는 과정을 거쳐 열적으로 매우 안정화된다.

일반적으로 탄소섬유로 사용되는 PAN 섬유의 경우 열처리 과정에서 안정화 공정은 탄소섬유의 물성에 지대한 영향을 끼친다고 알려져 있다[13-15]. 안정화 공정 온도를 낮추고 효율을 높이기 위해 PAN 고분자를 중합하는 과정에서 고리화를 촉진시킬 수 있는 다양한 단량체가 함께 사용되며, 가장 대표적으로 사용

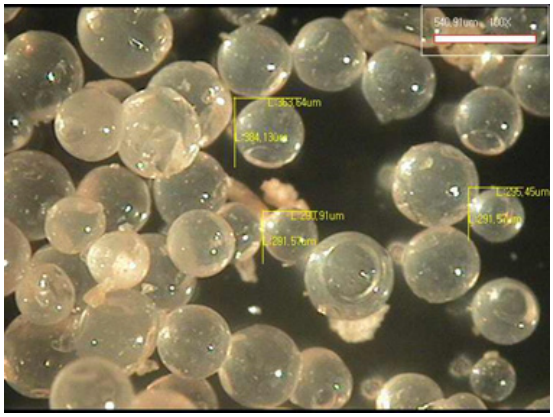

Fig. 1. Optical micrograph of PAN beads with size within 200~500㎛.

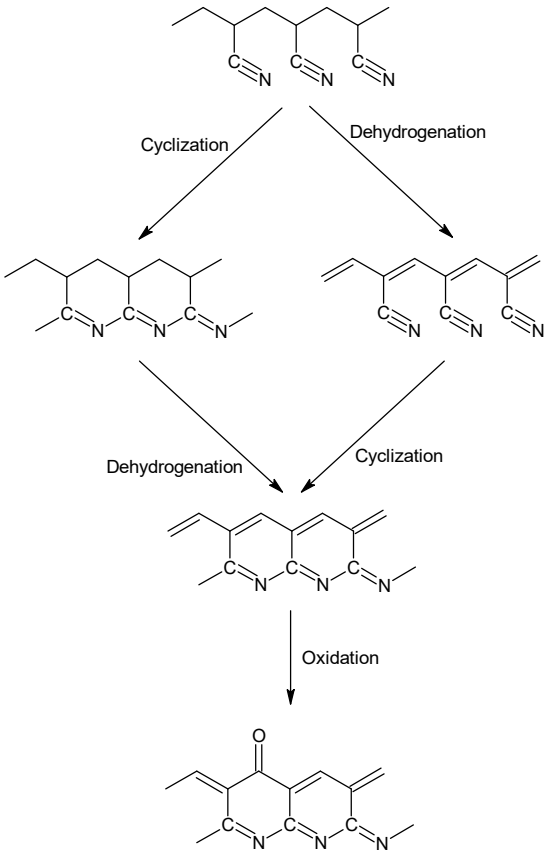

Fig. 2. Cyclization, dehydrogenation, and oxidation of polyacrylonitrile.

되고 있는 공단량체의 하나로 MMA가 있다[13-15]. MMA는 PAN 고분자 사슬의 안정화 반응을 가속화시켜, 안정화 반응을 유도하는 초기 공정온도를 감소시키고 효율을 향상시키며, 안정화 공정을 거친 PAN의 열안정성 및 탄화 효율을 향상되며, 이는 난연성 향상으로 이어진다고 알려져 있다[15-16].

안정화 과정이 진행됨에 따라 고분자 사슬은 광범위한 공명구조를 형성하게 되며, 이에 따라 고분자 수지의 색은 점점 어두워진다. Fig. 3은 안정화과정이 진행됨에 따라 변하는 PAN 비드의 형상을 동일한 비드에 대해 시간에 따라 관찰한 결과이다. 이 때 안정화는 200℃의 온도에서 수행하였으며, 이 온도에서는 PAN의 열분해가 일어나지 않으므로 순전히 고리화, 탈수소화 등 안정화 과정에 의한 것으로 해석된다. 그림에서 탈수소화 등의 안정화가 진행됨에 따라 수지는 다소 수축하게 되는 것을 확인할 수 있다.

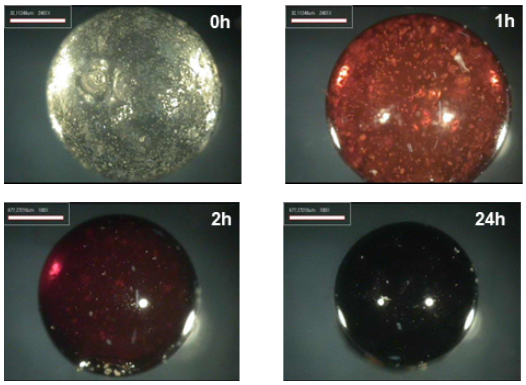

Fig. 3. Optical micrograms of PAN bead during thermal stabilization at 200℃.

안정화 반응 중 고리화 반응의 정도는 FT-IR 결과에서 −CN 및 −CH 피크를 이용하여 분석이 가능하다. Fig. 3의 200℃에서 각각 시간별로 열처리 된 PAN 비드에 대해 분석한 FT-IR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 −CN stretching의 경우 2250 cm^{-1}의 wave number에서 관찰되므로 이 위치의 흡광 피크를 이용하면 −CN 의 양을 알 수 있다[14]. 다만 시료의 두께에 따라 흡광도가 달라지므로 이 피크의 세기를 표준화하여야 하는데, 이를 위해 기준으로 3000 cm^{-1}의 wave number 위치의 −CH stretching 피크를 이용하였다. PAN 수지 중의 −CN의 양을 알아내기 위해 다음 식을 사용하였다.

$$c[CN] = \frac{I_{CN}}{I_{CH}} \tag{1}$$

여기서 I_{CN}은 2250 cm^{-1}의 −CN stretching 피크의 세기이며, I_{CH}는 3000 cm^{-1}의 −CH stretching 피크의 세기이다.

열처리를 하지 않은 경우인 초기 −CN의 양이 $c[CN]_0 = 0.896$의 값이 나타난 반면, 200℃에서 열처리 시간에 따라 각각 $c[CN]_{6h} = 0.757$ 및 $c[CN]_{24h} = 0.690$으로 나타났으며, 이는 열처리가 진행됨에 따라 Fig. 2에서 보는 바와 같이 −CN (시안 기)가 고리화가 진행되면서 −C═N− 으로 변해간다는 것을 의미한다. 그림에서 열처리 시간에 따라 −CN의 전환율은 6시간 열처리하였을 때 15.5% 및 24시간 열처리하였을 때 23.0%로 나타났다. 이는, 고도로 배향이 되어 결정화도가 매우 높은 일반적인 PAN 섬유의 경우 사슬이 Fig. 2와 같은 trans 배치로 연결되어 열처리 후 −CN 이 공명 고리구

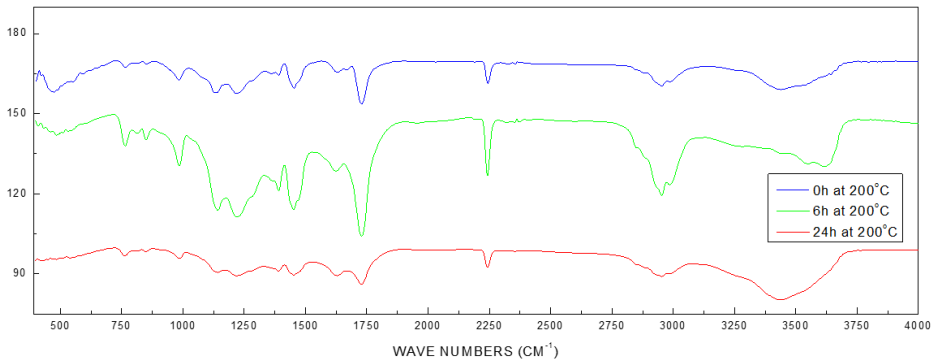

Fig. 4. FT-IR Spectra of PAN beads after thermal treatment at 200℃.

조의 형태로 거의 전환되는 것과 달리, 본 연구에서 현탁중합으로 합성된 PAN 수지는 배향이 되지 않은 랜덤 코일의 형태이므로 24시간 동안 충분히 열처리 했음에도 불구하고 고리화된 공명구조의 형성이 어려워 여전히 –CN기가 남아있게 됨을 알 수 있다. 약 77%의 –CN은 고리화를 통한 안정화에 참여하지 못하였다는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 섬유상의 PAN 수지에 비해 열안정성이 다소 낮을 것을 예상할 수 있다.

Fig. 5는 PAN 수지의 열안정성에 열처리 과정이 미치는 영향을 확인하기 위해 TGA 분석을 한 결과로, 200℃에서 24시간 동안 열처리를 한 PAN 수지와 열처리 하지 않은 수지를 비교한 것이다. 열처리를 하지 않은 PAN 수지의 경우 600℃까지 가열하면 거의 대부분 열분해되어 사라지는 반면 200℃에서 충분히 열처리를 진행한 경우에는 열분해가 일어나는 온도 영역은 크게 달라지지 않으나 잔류 중량이 약 20%정도가 존재하여 열안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있으나, 탄소섬유로 사용되는 PAN 수지가 열처리 이후의 TGA 실험 결과 잔류 중량이 40~60%가 나타나는 것에 비하면 낮은 편이다[13-17]. 이는 앞서 설명한 –CN의 고리화 반응이 충분치 않았기 때문으로 해석할 수 있다.

200℃에서 열처리 시간으로 24 시간이 충분한가에 대한 확인을 위해 열처리 전의 PAN 시료와 24시간 열처리 한 후의 시료에 대한 열분석을 수행한 결과 Fig. 6의 결과를 얻었다. 그림에서 열처리 이전의 시료에서는 150 ~ 200℃에 이르는 발열 피크가 관찰되는데 이는 –CN의 고리화 반응에 의한 것이다. 200℃에서 24시간 열처리를 한 시료의 경우에는 발열 피크가 나타나지 않으며, 이는 더 이상 반응에 참여할 –CN이 존재하지 않는 다는 것을 의미한다. 다만 Fig. 4의 FT-IR 결과에서 보듯이 열처리 이후에도 –CN은 여전히 많은

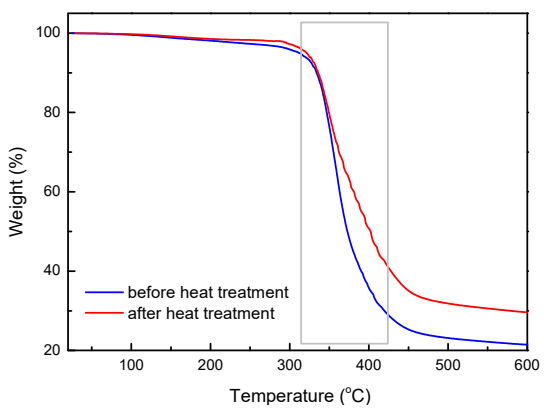

Fig. 5. Enhancement in thermal stability via heat treatment of PAN (24hrs at 200℃), which measured by TGA.

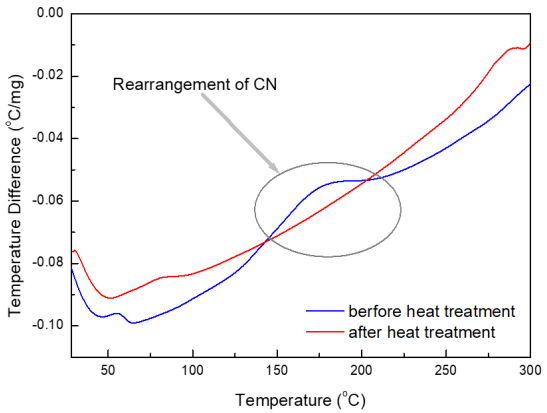

Fig. 6. DTA analysis of synthesized PAN resins before thermal treatment (blue line) and after thermal treatment at 200℃ 24hrs (red line).

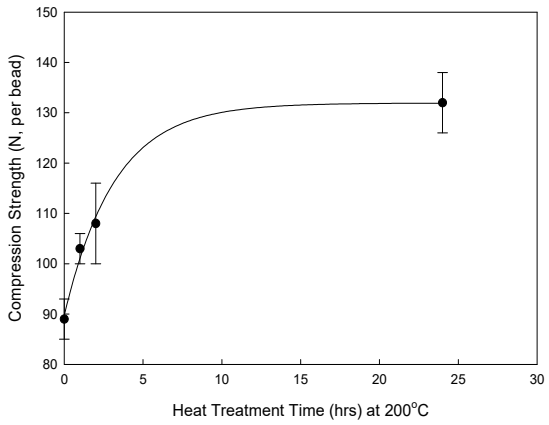

Fig. 7. Increasing behavior in compression strength according to heat treatment of PAN beads.

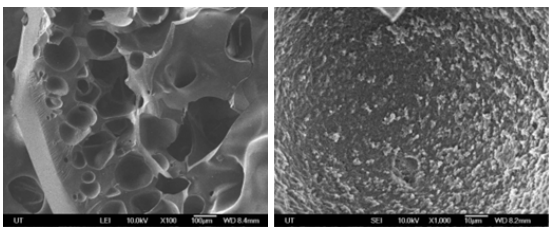

Fig. 8. SEM micrographs of the fractured surface (left) and the external surface (right) of PAN micro bead after heat treatment at 200℃ for 24hrs.

양이 존재하며 다만 랜덤 코일 형상의 사슬 구조 상 더 이상 반응에 참여할 수 없다고 해석된다.

PAN 비드의 열처리에 따라 압축 강도는 Fig. 7에서 나타낸 바와 같이 열처리 이전의 입자 1개당 평균 89N에서 열처리가 진행됨에 따라 입자 1개당 평균 132N까지 증가되었다. 열처리에 의한 압축강도의 증가는 고리화, 가교 등을 포함한 사슬의 안정화 효과와 Fig. 3에서 나타난 크기감소 효과 등이 복합적으로 나타난 것으로 해석된다. Fig. 8은 24시간의 열처리 후 얻어진 PAN 입자의 표면 및 파단면의 SEM 사진으로, 입자 내부의 거대 기공의 발달이 관찰 되었으나 표면의 기공 형성을 위해서는 별도의 활성화 과정이 필요하다고 파악된다[15-17].

4. 결 론

Nitrile 그룹의 고리화 및 가교를 촉진시키는 것으로 잘 알려져 있는 MMA를 소량 첨가하여 공중합한 구형 poly(AN-co-MMA) 비드 입자를 현탁중합을 통하여 합성하고 200~510㎛ 규모의 입자만을 체거름하여 75.4%의 수율로 얻었다.

합성된 PAN 입자의 열분석에서 나타난 170℃ 부근의 발열현상을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과 -CN 작용기의 공명 고리화 과정 때문인 것으로 확인하였고, 이를 통해 PAN의 탄화 조건을 설정할 수 있었다.

200℃에서 탄화시간에 따라 비드 입자의 색을 관찰하였으며, 충분히 탄화되었다고 예상되는 24시간의 탄화과정을 거친 후 얻어진 검은색의 비드 입자에 대해 FT-IR을 통해 분석한 결과 일반적으로 잘 알려진 PAN 섬유의 -CN 공명 고리화 수율에 비해 다소 낮은 23%의 전환율을 확인할 수 있었으며, 이는 잘 연신 배향된 섬유상에 비해 구형입자에서는 -CN의 입체 규칙성이 낮기 때문이다.

이러한 공명 고리화 과정을 통해 비드 입자의 열 안정성 및 압축 강도가 향상되는 것을 관찰할 수 있었으며, SEM으로 관찰되는 표면 및 내부의 상구조의 기공 형성을 확인하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2022년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음

References

1) D. Han and H. Kim, “Crosslinking Density Control and Its Carbonization Characteristics of Spherical Phenolic Resin Particles by Using Cresol as Comonomer”, Korean Chemical Engineering Research, 58 (4), p618, 2020.
2) D. Han, D. Kim, and H. Kim, “Synthesis of Resole-Type Phenolic Beads via Suspension Polymerization Technique”, Korean Chemical Engineering Research, 51 (2), p279, 2013.
3) D. Han, and H. Kim, “SThe Effect of Reactant Composition on the Synthesis of Resole-Type Phenolic Bead”, Korean Chemical Engineering Research, 52 (1), p63, 2014.
4) K. P. Lok and C. K. Ober, “Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene”, Canadian Journal of Chemistry, 63, p209, 1985.
5) P. Hodge and D. C. Sherrington, Eds., “Polymer supported reactions in organic synthesis”, John Wiley & Sons, Chichester, 1980.

6) D. C. Sherrington and P. Hodge, Eds., “Syntheses and Separations using Functional Polymers”, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
7) N. K. Mathur, C. K. Narang, and R. E. Williams, “Polymers as Aids in Organic Chemistry”, Academic Press, New York, 1980.
8) Y. Kim, S. Lim, J. Kim, D. Lee, and J. Ahn, “Synthesis of Hydroxylated Macroporous Polymer Beads for Microwave-Assisted Desorption of Nonpolar Volatile Organic Compounds”, Bull. Korean Chem. Soc. 31 (8), p2395, 2010.
9) S. Park, D. Kim, J. Byeon, J. Lyu, and D. Kim, “Styrene-Butylacrylate Based Suspension Polymerized Toner Prepared Using PVA as a Suspending Agent”, Korean Chem. Eng. Res., 48 (2), p212, 2010.
10) H. Kang, H. Lee, K. Kim, D. Ahn, S. Baek, S. Lee, and H. Jeong, “Effect of Solvent on Pore Characteristics of Styrene-Divinylbenzene Copolymer”, Polymer(Korea), 23 (3), p348, 1999.
11) J. S. Fruchtel and G. Jung, “Organic Chemistry on Solid Supports”, Angew. Chem., 35 (1), P17, 1996.
12) Y. K. Takahara, S. Ikeda, K. Tachi, T. Sakata, T. Hasegawa, H. Mori, M. Matsumura, and B. Ohtani, “Porous polystyrene microspheres having dimpled surface structures prepared within micellar assemblies of amphiphilic silica particles in water”, Chem. Commun., 33, p4205, 2005.
13) H. J. Lee, J. S. Won, S. C. Lim, T. S. Lee, J. Y. Yoon, and S. G. Lee, “Preparation and Characterization of PAN-based Carbon Fiber with Carbonization Temperature”, Textile Sci. Eng., 53, p103, 2016.
14) H. Ju, M. Han, K. Song, C. Jeon, H. Jeong, M. J. Kim, and H. G. Chae, “Polyacrylonitrile based Copolymer Synthesis and Precursor Fiber Spinning for Manufacturing High-performance Carbon Fiber”, Comp. Res., 35 (2), p115, 2022.
15) S. Y. Ji, Y. G. Jeong, and W. H. Park, “Structural and Morphological Changes of Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers according to Heat Treatment Conditions”, Textile Sci. Eng., 53, p285, 2016.
16) J. Kim and B.-C. Ku, “A Review of Flame Retarding Polyacrylonitrile (PAN) Fibers and Composites”, Comp. Res., 32 (6), p342, 2019.
17) Y. J. Choi, Y.-S. Lee, and J. S. Im, “Effect of Pore Structure of Activated Carbon Fiber on Mechanical Properties”, Appl. Chem. Eng., 29 (3), p318, 2018.