

## 공단량체의 조성과 함량이 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유 전구체의 중합 및 열적 거동에 미치는 영향

노지영 · 국윤수\* · 김태은 · 김성룡\* · 김기영\*\* · 임정혁<sup>†</sup> · 김경민<sup>†</sup>

한국교통대학교 나노화학소재공학전공/BK21 친환경 스마트 미래교통 연구단, \*한국탄소산업진흥원,

\*\*한국생산기술연구원 바이오나노섬유융합연구원

(2021년 5월 27일 접수, 2021년 7월 8일 수정, 2021년 7월 8일 채택)

## Effect of Comonomer Composition and Content on the Polymerization and Thermal Behavior of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Precursors

Ji-Young Noh, Yun-Su Kuk\*, Tae-Eun Kim, Sung-Ryong Kim\*,  
Ki-Young Kim\*\*, Jung-Hyurk Lim<sup>†</sup>, and Kyung-Min Kim<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering/Department of IT-Energy Convergence (BK21 PLUS),  
Korea National University of Transportation, Chungju, Chungbuk 27496, Korea

\*Korea Carbon Industry Promotion Agency 111, Jeonju, Jeonbuk 54852, Korea

\*\*Department of Textile Convergence of Biotechnology & Nanotechnology, Korea Institute of Industrial Technology,  
Ansan, Gyeonggi 15588, Korea

(Received May 27, 2021; Revised July 8, 2021; Accepted July 8, 2021)

**초록:** 탄소섬유 전구체로 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 중합체를 공단량체로 중성계 모노머인 methyl acrylate와 산성계 모노머인 itaconic acid 또는 acrylic acid를 사용하여 서로 다른 조성과 함량으로 용액중합을 통하여 높은 수율로 제조하였다. PAN 중합체의 화학구조, 고유점도 및 분자량은 핵자기 공명 분광기(<sup>1</sup>H NMR), 우벨로오드 점도계로 확인하였고, 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR) 분석 및 고리화 반응지수를 통하여 열처리 온도에 따른 열산화 안정화 과정에서 일어나는 고리화 반응과 탈수소화 반응에 의한 PAN 중합체의 구조변화와 공단량체의 함량과 조성이 고리화 반응에 미치는 영향을 관찰하였고, 열산화 안정화 과정에서 PAN 중합체의 고리화 개시온도 및 개시효율과 탄소 잔존량은 시차 주사 열량계(DSC)와 열 중량 분석기(TGA)를 통해 확인하였다.

**Abstract:** Polyacrylonitrile (PAN) co- or terpolymers as carbon fiber precursor were successfully synthesized with high yield using methyl acrylate (MA), itaconic acid (IA) or acrylic acid (AA) as comonomers via conventional solution polymerization according to the different composition and weight ratio. The chemical structure, intrinsic viscosity, viscosity average molecular weight of PAN polymers were determined by proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR) and ubbelohde viscometer. The structure change of PAN polymers derived from cyclization and dehydrogenation reaction during thermal oxidative stabilization depending on the different thermal treatment temperature was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the cyclization reaction index was used to check out the effect of comonomer composition and weight ratio on the cyclization reaction of PAN polymers. The initial cyclization temperature, efficiency of cyclization reaction, and char yield of PAN polymers were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

**Keywords:** polyacrylonitrile, carbon fiber precursor, efficiency of cyclization reaction, thermal oxidative stabilization.

## 서 론

탄소섬유는 탄소의 함량이 90 wt% 이상인 섬유로 내열성,

내충격성, 내화학성 및 비강도가 뛰어나 스포츠용품, 항공우주산업, 자동차, 토목건축, 전기전자, 통신, 환경산업 등 각 분야의 고성능 산업용 소재로 널리 쓰이고 있다. 탄소섬유는 출발 원료에 따라 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 레이온(rayon), 피치(pitch) 등이 있으나 레이온계 탄소섬유는 탄화 수율이 저조하고, 피치계 탄소섬유는 정제과정이 복잡하기 때문에 경제성과 강성 및 탄성이 우수한 PAN계 탄소

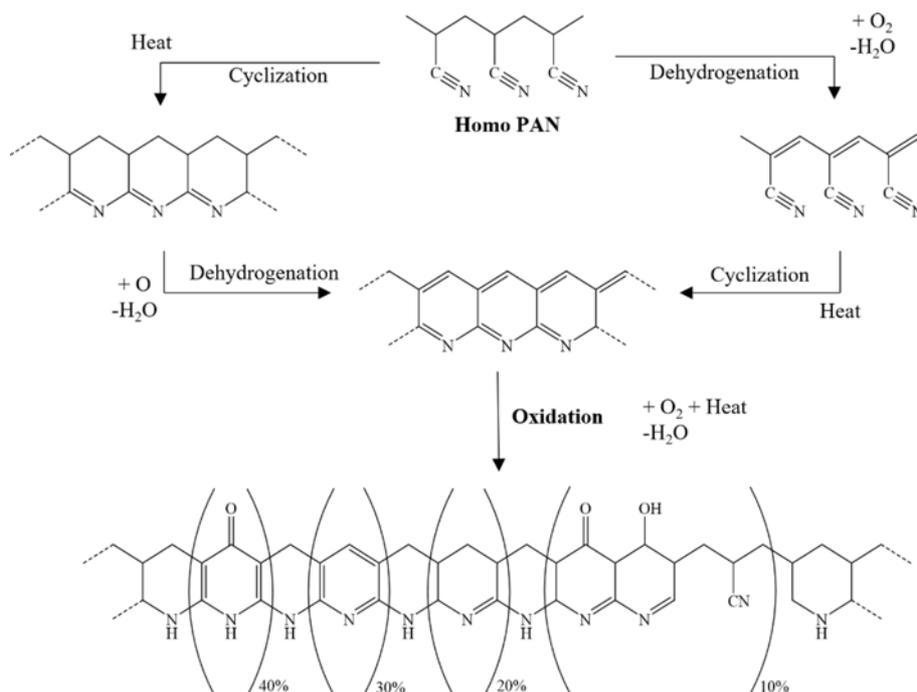
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
jhlim@ut.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-9983-9265  
kmmkim@ut.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-5637-9396  
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

섬유가 시장 점유율 90%로 가장 많이 사용되고 있다.<sup>1</sup> PAN계 탄소섬유의 최종 물성은 중합방법, 특히 공단량체의 종류 및 함량에 매우 의존적이다. 전구체를 합성하는 방법으로는 수계-현탁 중합과 용액 중합이 가장 널리 알려져 있다. 수계-현탁 중합의 경우에는 중합용매인 물의 사슬이동계수가 거의 0이므로 고 분자량의 PAN 전구체를 합성할 수 있지만 work-up 과정이 까다롭다는 단점이 있다. 반면 용액 중합은 용매의 높은 사슬이동계수 때문에 수계-현탁 중합 보다 낮은 분자량을 갖는다는 단점이 있지만, 합성 후의 고분자 용액을 바로 방사용액으로서 이용할 수 있어 공정이 간단하며, 유기 용매에 대한 단량체의 높은 용해도로 고 수득률의 중합체를 얻을 수 있다는 장점이 있다.<sup>2,3</sup>

PAN계 탄소섬유는 중합된 전구체를 방사하여 안정화 공정을 거친 후, 비활성 기체 속에서 가열 및 탄화과정을 통해 제조된다. 이 중 안정화 공정은 고리화 반응, 탈수소화 반응, 산화 반응을 포함하며 PAN 사슬 내에 사다리형 고분자를 형성하여 산화된 PAN 섬유가 탄화과정에서 내열성과 불용성을 갖게 하는 가장 중요한 과정이다(Scheme 1).<sup>4,6</sup> PAN 단일 중합체의 경우 PAN 분자 사이의 강한 상호작용으로 방사 공정 중 사용되는 용매에 대한 낮은 용해성과 안정화 공정 중 니트릴 그룹 사이의 고리화 반응에서 자유 라디칼 반응에 기인하는 높은 안정화 온도 및 중앙집중식 열 방출로 인해 부반응이 발생하여 PAN계 탄소섬유 전구체로 거의 사용되지 않는다.<sup>7,8</sup> 이러한 단점을 보완하기 위하여 산성계, 중성계 공단량체를 이용한 PAN 공중합체에 대한 연구가 활발하게 이

루어지고 있다. Itaconic acid(IA), acrylic acid(AA), methacrylic acid와 같은 산성계 공단량체는 고리화 온도를 감소시키고 친수성을 증가시키며, methyl acrylate(MA), methyl methacrylate(MMA)와 같은 중성계 공단량체는 용해성, 연신성, 방사성을 향상시킨다.<sup>9,10</sup> 앞서 언급하였듯이 PAN 단일 중합체의 안정화 공정에서 자유 라디칼에 대한 개시가 지배적으로 이루어지기 때문에 불규칙적인 구조와 같은 부반응이 발생하지만, 공단량체를 사용한 PAN 공중합체(copolymer) 또는 삼원공중합체(terpolymer)의 경우 산성계 공단량체가 이온성 개시제로 작용하여 고리화 온도를 낮추고, 중앙집중식 열 방출을 완화시켜 구조적 결함을 감소시킨다.<sup>11,12</sup> 공단량체 중 IA는 acrylonitrile(AN)와의 공중합에 가장 많이 사용되는 공단량체로, 중합방법, 중합시간 등의 다양한 조건하에서 고리화 온도의 감소를 보여준다.<sup>13-15</sup> 이러한 결과는 IA 분자구조 내에 두개의 카복실 그룹을 포함하고 있어 쌍극자-쌍극자 반발에도 불구하고 인접한 니트릴 그룹과의 반응성이 더 우세하기 때문이다.<sup>16</sup>

산성계 공단량체를 이용한 PAN 중합체에 비해 분자사슬의 결정성 및 결정크기를 감소시켜 PAN 전구체 용액의 방사과 연신을 용이하게 해주는 중성계 공단량체를 이용한 PAN 중합체에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다.<sup>17,18</sup> Renjith 등<sup>17</sup>은 용액 중합을 이용하여 poly(AN-co-IA-co-MA)를 합성한 후 공단량체 함량에 따른 중합속도와 PAN 공중합체의 결정성 및 결정의 크기에 중점을 두어 연구하였고, Jungmin 등<sup>19</sup>은 수계-현탁 중합을 이용하여 안정제로 poly(vinyl



**Scheme 1.** Proposed mechanism involved in thermal oxidative stabilization of Homo PAN.<sup>6</sup>

alcohol) (PVA)을 사용한 poly(AN-co-IA-co-MA)를 합성하였고, PVA 함량에 따른 PAN 나노입자의 크기 및 분산도 변화에 대하여 연구하였다. 그러나, 산성계, 중성계 공단량체를 함께 사용했을 때 PAN 전구체의 중합, 열처리 온도에 따른 중합체의 구조 변화, 열적 거동에 미치는 영향과 AA를 산성계 공단량체로 사용한 연구 및 이를 IA와 비교 분석한 연구는 보고되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 공단량체의 종류 및 함량에 따른 PAN 중합체의 중합과 열적 거동을 분석하고자 하였으며, 공단량체로 중성계는 MA, 산성계는 IA 또는 AA를 이용하여 PAN 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체를 합성하였다. 또한 공정이 비교적 간단한 용액 중합법을 채택하여 개시제로 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 사용하고, dimethylsulfoxide(DMSO) 용매 하에서 용액 중합을 진행하였다. AN의 비율은 단일중합체를 제외하고 92 wt%로 고정하였으며, 공중합체의 경우 MA, IA, AA의 비율을 각각 8 wt%로, 삼원공중합체의 경우 MA는 6-7 wt%, IA 또는 AA를 1-2 wt%로 하여 PAN 중합체를 제조하였다.

## 실 험

**시약.** PAN 중합체 합성을 위해 Sigma Aldrich(USA) 사의 acrylonitrile( $\geq 99\%$ , AN), methyl acrylate (99%, MA), itaconic acid( $\geq 99\%$ , IA), acrylic acid(99%, AA)를 사용하였다. 용매로 사용되는 dimethylsulfoxide(99.9%, DMSO)는 SAMCHUN (Korea)사에서 구입하였고, 개시제로 사용되는 2,2'-azobisisobutyronitrile( $\geq 99.0\%$ , AIBN)을 DAEJUNG (Korea)사에서 구입하였다. PAN 중합체 필름 제작을 위한 용매로는 SAMCHUN 사의 *N,N*-dimethylformamide(99.9%, DMF)와, methyl alcohol (99.5%, MeOH)을 구입하였고, 실험에 사용되는 모든 시약은 정제없이 개봉 후 바로 사용하였다.

**분석.** 합성된 PAN 고분자의 화학적 구조는 핵자기 공명 분광기( $^1\text{H}$  NMR, AVANCE 400FT, Bruker, USA)와 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Nicolet IR 200, Thermo, USA)를 사용하여 분석하였다. 공단량체의 종류 및 함량에 따른 PAN 중합체의 열적 거동은 시차 주사 열량계(DSC, DSC 4000/TGA 8000/ DMA 8000, Perkin Elmer, USA)로 대기 중에서 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로  $400^\circ\text{C}$ 까지 측정하였고, 열중량 분석기(TGA, TGA-4000, Perkin Elmer, USA)로 질소 기류 하에서 승온 속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로  $900^\circ\text{C}$ 까지 측정하였다. 점도 평균 분자량은 우벨로오드 점도계를 이용하여 측정하였다.

**용액 중합을 이용한 PAN 중합체 제조.** 모든 실험은 1 L 반응기에서 질소 조건 하에 60%의 용량으로 진행하였고, 단량체와 용매는 2:8 무게비로, 단량체와 개시제는 100:1 무게비로 중합하였다. 반응기에 위의 조건과 같이 단량체와 DMSO를 넣고  $64^\circ\text{C}$ 로 승온시킨 후, AIBN을 첨가하여 7시간 동안 반응시킨 뒤  $74^\circ\text{C}$ 로 승온시켜 5시간 동안 추가적으로 중합을 진행하였다. 최종적으로 제조된 고분자 용액을 증류수에 침전시키고 acetone으로 세척하여  $60^\circ\text{C}$ 에서 진공 건조시켰다. Table 1에 사용된 공단량체의 비율, 중합조건, 전환율, 고유점도 및 점도평균분자량을 나타내었다.

**고유점도 및 점도 평균 분자량 측정.** PAN 중합체의 고유점도와 점도 평균 분자량은 우벨로오드 점도계를 사용하여  $30^\circ\text{C}$ 의 항온조에서 측정하였다. 고유점도와 점도 평균 분자량을 계산하기 위한 식은 다음과 같다.<sup>20</sup>

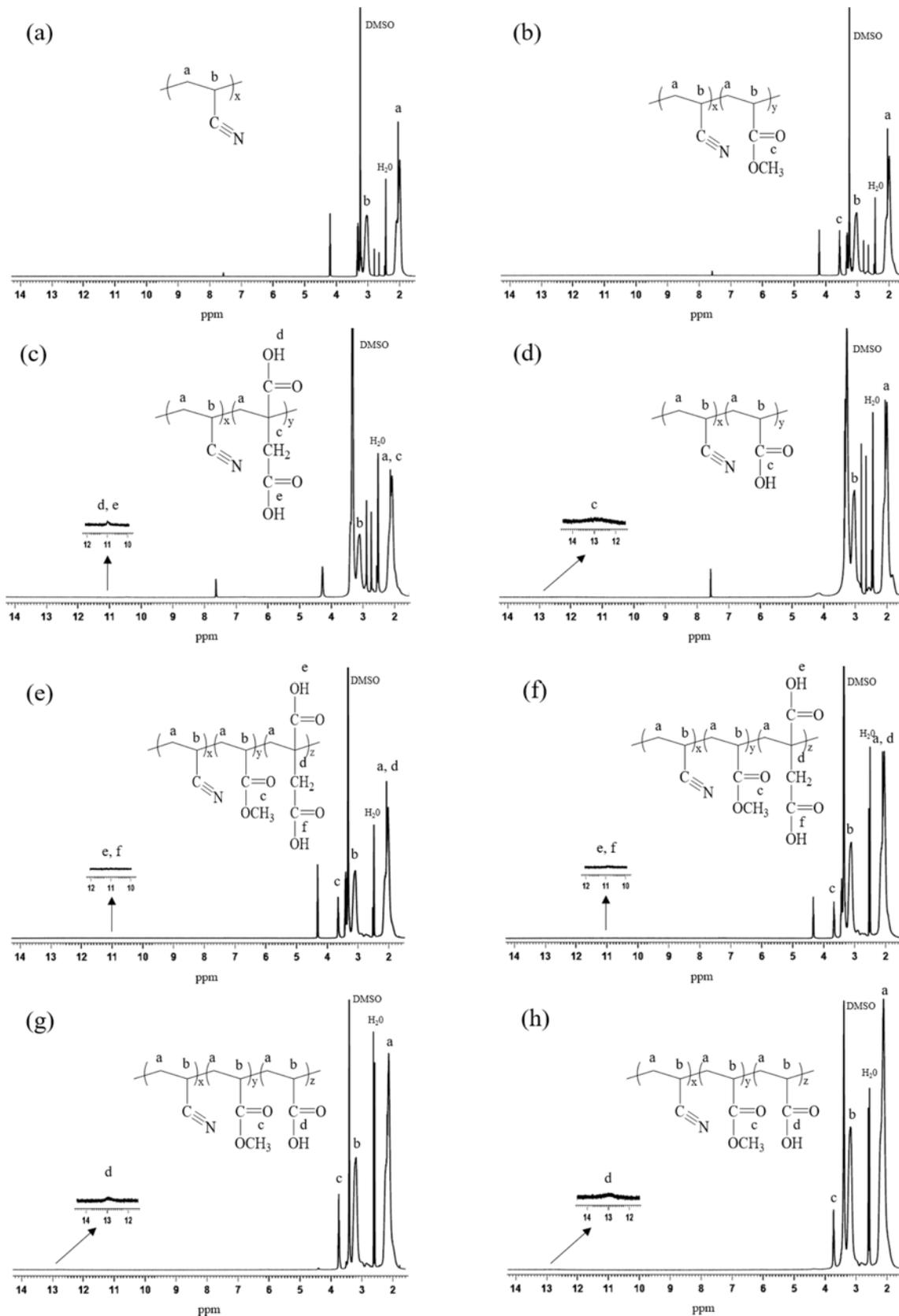
$$[\eta] = 4.57 \times 10^{-4} M_v^{0.7} \quad (1)$$

여기서 고유점도  $[\eta]$ 는 DMF를 이용하여 서로 다른 4개 농도의 PAN 중합체 용액을 제조한 후 각 농도에 대한 점도 값을 plot한 다음 외삽하여 구할 수 있으며 위의 Mark-Houwink-Sakurada 관계식을 이용해 점도 평균 분자량( $M_v$ )을 구할 수 있다.

**Table 1. Preparation and Characteristics of PAN Polymers with Different Comonomer Ratio**

Sample	Monomer ratio (wt%)				Initiator (wt% to TM <sup>a</sup> )	Polymerization condition		Conversion <sup>b</sup> (%)	Intrinsic viscosity, $[\eta]$ (dL/g)	$M_v$ ( $\times 10^4$ g/mol)
	AN	MA	IA	AA		Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time (hr)			
PAN100	100	-	-	-	1	64 + 74	7 + 5	84.21	1.49	10.4
PM8	92	8	-	-	1	64 + 74	7 + 5	86.35	1.55	11.1
PI8	92	-	8	-	1	64 + 74	7 + 5	51.82	0.53	2.4
PA8	92	-	-	8	1	64 + 74	7 + 5	92.30	1.43	9.8
PMI71	92	7	1	-	1	64 + 74	7 + 5	82.74	1.60	11.6
PMI62	92	6	2	-	1	64 + 74	7 + 5	59.18	1.29	8.4
PMA71	92	7	-	1	1	64 + 74	7 + 5	96.45	1.52	10.8
PMA62	92	6	-	2	1	64 + 74	7 + 5	89.64	1.68	12.4

<sup>a</sup>TM: total monomer. <sup>b</sup>Calculated by conversion=weight of polymer/weight of monomer  $\times 100$



**Figure 1.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PAN polymers: (a) PAN100; (b) PM8; (c) PI8; (d) PA8; (e) PMI71; (f) PMI 62; (g) PMA71; (h) PMA62.

**FTIR을 이용한 PAN 중합체의 화학구조 변화 분석.** 다양한 열처리 온도에 따른 PAN 중합체의 구조 변화를 FTIR을 통해 분석하기 위해 PAN 중합체 필름의 제조방법은 다음과 같다. 7 wt%의 PAN 중합체가 포함된 DMF 용액을 준비하여 균일한 표면의 유리판 위에 부어 얇게 코팅한 뒤 용매 제거를 위해 80 °C에서 30분 동안 건조시켰다. 건조된 PAN 중합체 필름을 methanol에서 떼어낸 뒤 추가적으로 잔여 용매 제거를 위해 methanol에서 24시간 동안 세척하고 60 °C에서 24시간 동안 진공 건조시켰다. PAN 중합체 필름의 열처리 온도를 이용하여 대기 중에서 공단량체의 조성에 따른 8종류의 PAN 중합체 필름을 150, 180, 210, 240, 270, 300 °C에서 30분 동안 진행하였다. 열처리 후 PAN 중합체의 열산화 안정화(thermal oxidative stabilization)에 따른 구조 변화를 관찰하기 위해 적외선 분광기를 이용하였으며, 분해능 4.0  $\text{cm}^{-1}$ , 스캔 수 64회의 조건으로 KBr을 이용하여 측정하였다. 열처리 온도에 따른 고리화 정도를 파악하기 위한 식은 다음과 같다.<sup>21</sup>

$$C_i = I_o / (I_v + I_o) \times 100 \quad (2)$$

여기서  $C_i$ 는 고리화 반응 지수(cyclization reaction index)를 나타내고,  $I_o$ 는 1540  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{C}=\text{N}$  피크의 흡수강도와  $I_v$ 는 2240  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{C}\equiv\text{N}$  피크의 흡수강도를 나타낸다.

## 결과 및 토론

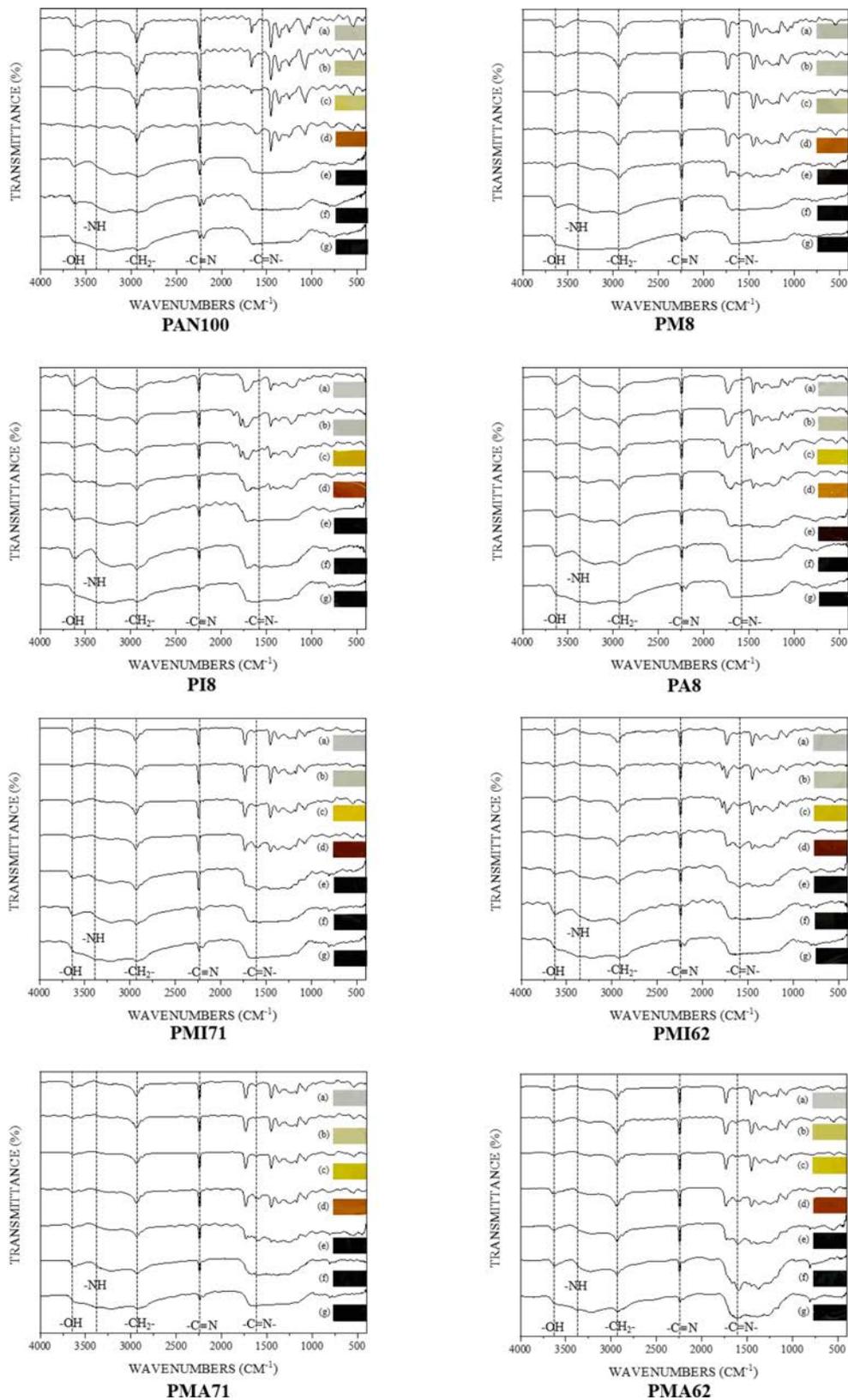
용액 중합을 통해 공단량체의 조성 및 함량이 서로 다른 8종류의 PAN 중합체를 합성하였고, 중합 조건 및 전환율, 고유점도, 점도 평균 분자량을 Table 1에 나타내었다. 중합반응 종료 후 고분자를 추출하여 전환율을 측정하였으며 IA를 공단량체로 사용한 PI8의 51.82%와 PMI62의 59.18%를 제외하고 나머지 6종류의 PAN 중합체의 전환율은 82-96%의 높은 전환율을 나타내었다. 이는 효율적인 중합을 위해 중합 온도 및 반응 시간을 선중합과 후중합으로 나누어 진행했기 때문이며, IA를 공단량체로 사용한 PAN 중합체의 결과와는 달리 AA를 사용한 PA8과 PMA62의 경우 각각 92.30%와 89.64%의 높은 전환율을 보이는 이유는 카복실 그룹이 2개인 IA가 카복실 그룹이 하나인 AA 보다 입체장애효과가 크기 때문에 중합 전환율에 영향을 끼친 것으로 판단된다. 또한 IA를 공단량체로 사용한 PI8의 경우 AA를 공단량체로 사용한 PA8 보다 매우 낮은 분자량을 나타내는데 이 역시 입체장애효과로 설명 가능하며, 이는 산성계 및 중성계 공단량체를 함께 사용한 삼원공중합체보다 산성계 공중합체만을 사용한 공중합체에 더 많은 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

합성된 PAN 중합체의 화학 구조를 확인하기 위하여 각 중합체들을  $\text{DMSO-d}_6$ 에 7 wt%의 농도로 녹여  $^1\text{H}$  NMR로 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1의 (a)-(h)에서

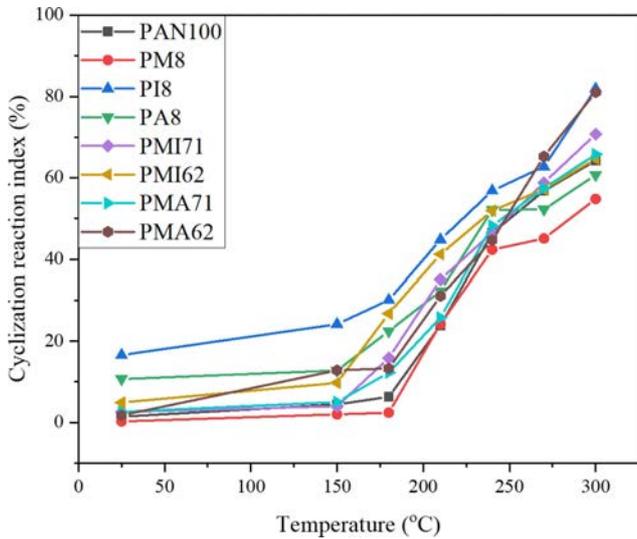
AN, MA, IA, AA의 주사슬과 IA의  $-\text{CH}_2-$ 에 해당하는 피크를 1.9-2.4 ppm에서 확인하였고, AN, MA, IA, AA의 주사슬의  $-\text{CH}-$ 에 해당하는 피크를 3.0-3.3 ppm에서 확인하였다. 또한 공량체로 MA를 사용한 중합체의 (b)와 (e)-(h)에서는 MA의  $-\text{OCH}_3$ 에 해당하는 피크를 3.6-3.8 ppm에서, 공단량체로 IA를 사용한 중합체의 (c), (e), (f)에서는 IA의  $-\text{OH}$ 에 해당하는 피크를 10.9-11 ppm에서, 공단량체로 AA를 사용한 중합체의 (d), (g), (h)에서는 AA의  $-\text{OH}$ 에 해당하는 피크를 12-14 ppm에서 확인할 수 있었다. 하지만, 전체 단량체량의 1-2 wt%만을 사용한 산성계 공단량체인 IA와 AA에 해당하는 피크는 각 단량체에 있는 수소의 양이 매우 적어 작은 intensity로 나타났다.

다양한 열처리 온도에 따른 열산화 안정화 과정에서 PAN 중합체의 화학구조 변화를 FTIR을 통해 분석하였고 열처리 온도에 따른 이미지를 Figure 2에서 나타내었다. 8가지 종류의 PAN 중합체를 각각 150, 180, 210, 240, 270, 300 °C에서 30분 동안 열 처리를 진행하였고 특정 피크의 변화는 다음과 같다. 열 처리 온도가 높아질수록 PAN 중합체에서 고리화 반응이 진행되어  $-\text{C}\equiv\text{N}$  그룹이  $-\text{C}=\text{N}-$  그룹으로 바뀌면서 사다리형 구조가 되며 이는 2240  $\text{cm}^{-1}$ 에서의  $-\text{C}\equiv\text{N}$  그룹의 피크가 감소하고 1540  $\text{cm}^{-1}$ 에서의  $-\text{C}=\text{N}-$  그룹의 피크가 증가하는 것으로 확인할 수 있었다. 또한, 고리화 반응이 진행되면서 탈수소화 반응을 동반하여  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 의 구조가  $-\text{CH}=\text{C}-$ 의 구조로 바뀌면서 2940  $\text{cm}^{-1}$ 의  $-\text{CH}_2-$  그룹의 피크가 서서히 감소하였고, 2220  $\text{cm}^{-1}$ 에서 불포화 니트릴 그룹의 존재를 확인할 수 있었다.<sup>12</sup> 산화반응과 탈수소화 반응의 결과로 3350  $\text{cm}^{-1}$ 의  $-\text{NH}$  그룹의 피크와 3600  $\text{cm}^{-1}$  근처에서  $-\text{OH}$  그룹의 피크가 관찰되었다.<sup>22-25</sup> Figure 3은 다양한 열처리 온도에 따른 PAN 중합체의 고리화 반응 지수(cyclization reaction index,  $C_i$ )를 나타낸 그래프이다. 단독중합체인 PAN100와 중성계 공단량체인 MA를 사용한 PM8의 경우에 180 °C 이후의 좁은 열처리 온도 구간에서 고리화 반응이 빠르게 일어나는 거동, 즉 기울기가 급격히 증가하는 현상이 나타났으며, 이 두 가지 공중합체를 제외한 나머지 중합체에서는 열처리 온도에 따라 넓은 온도 구간에서 상대적으로 완만한 기울기를 보이고 있다. 이러한 결과는 Scheme 2에서 제시한 그림과 같이 산성계 공단량체를 포함한 PAN 중합체의 경우에 열처리 온도에 따른 열산화 안정화 과정에서 산성계 공단량체가 이온성 개시제로 작용하여 넓은 온도 범위에서 이온성 메커니즘으로 서서히 고리화 반응이 진행되었기 때문으로 판단되며 Table 2의 고리화 개시 효율( $\Delta H/\Delta T$ ) 결과와도 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 열산화 안정화 과정에서 PAN 중합체의 고리화 개시온도 및 개시효율을 측정하기 위한 PAN 중합체의 DSC 그래프이며, 이를 수치화한 값을 Table 2에 나타내었다. 발열반응이 시작되는 부분이 고리화 반응의 개시온도( $T_i$ ), 피크

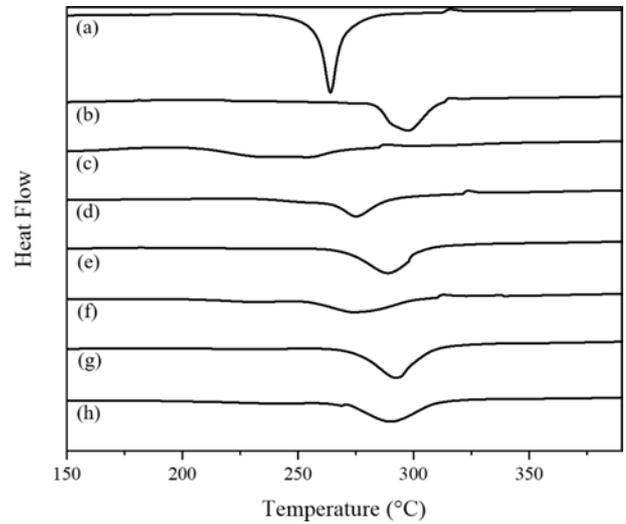


**Figure 2.** FTIR spectra and images of PAN100, PM8, PI8, PA8, PMI71, PMI62, PMA71, and PMA62 films stabilized at different temperatures in air for 30 min: (a) original polymer; (b) 150 °C; (c) 180 °C; (d) 210 °C; (e) 240 °C; (f) 270 °C; (g) 300 °C.



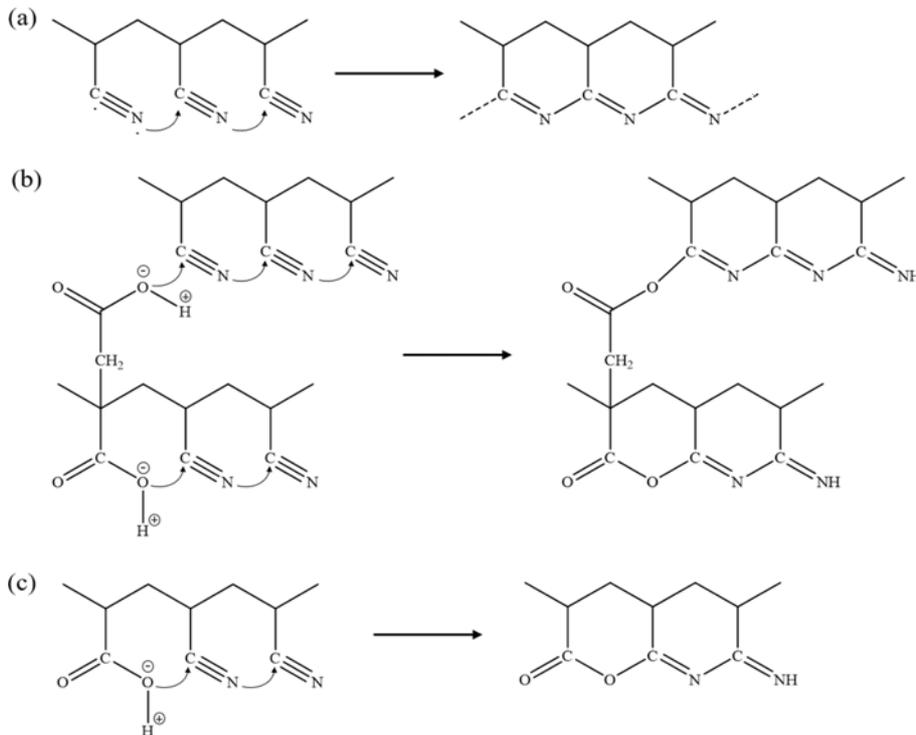
**Figure 3.** Cyclization reaction index ( $C_i = I_o / (I_v + I_o) \times 100$ ) of PAN100, PM8, PI8, PA8, PMI71, PMI62, PMA71, and PMA62 films during thermal oxidative stabilization at different temperatures in air for 30 min: (a) original polymer; (b) 150 °C; (c) 180 °C; (d) 210 °C; (e) 240 °C; (f) 270 °C; (g) 300 °C.

의 세기가 가장 큰 부분은 고리화 반응이 가장 활발하게 일어나는 온도( $T_p$ ), 발열반응이 끝나는 부분을 고리화 반응의 종료온도( $T_f$ )라고 하며, 총 엔탈피 변화량( $\Delta H$ )을 발열반응이 진행되는 온도의 범위, 즉 고리화 반응이 진행되는 온도 범



**Figure 4.** DSC curves of (a) PAN100; (b) PM8; (c) PI8; (d) PA8; (e) PMI71; (f) PMI62; (g) PMA71; (h) PMA62 according to the different comonomer ratio at 10 °C/min under air atmosphere.

위( $\Delta T$ )로 나눈 값( $\Delta H/\Delta T$ )을 고리화 개시 효율이라고 할 수 있다. 이때 고리화 개시효율 값이 작을수록 고리화 반응이 효율적으로 일어났음을 알 수 있다.<sup>13</sup> 안정화 과정에서 PAN 중합체의 발열반응의 원인은 산화반응과 고리화 반응이다. 산화 반응은 -C-C-의 구조가 -C=C-의 구조로 변화하는 것과 하이드록실 그룹(-OH) 또는 카보닐 그룹(-C=O)과 같이 산소



**Scheme 2.** Cyclization reaction through (a) free-radical mechanism; (b) and (c) ionic mechanism.<sup>6,7</sup>

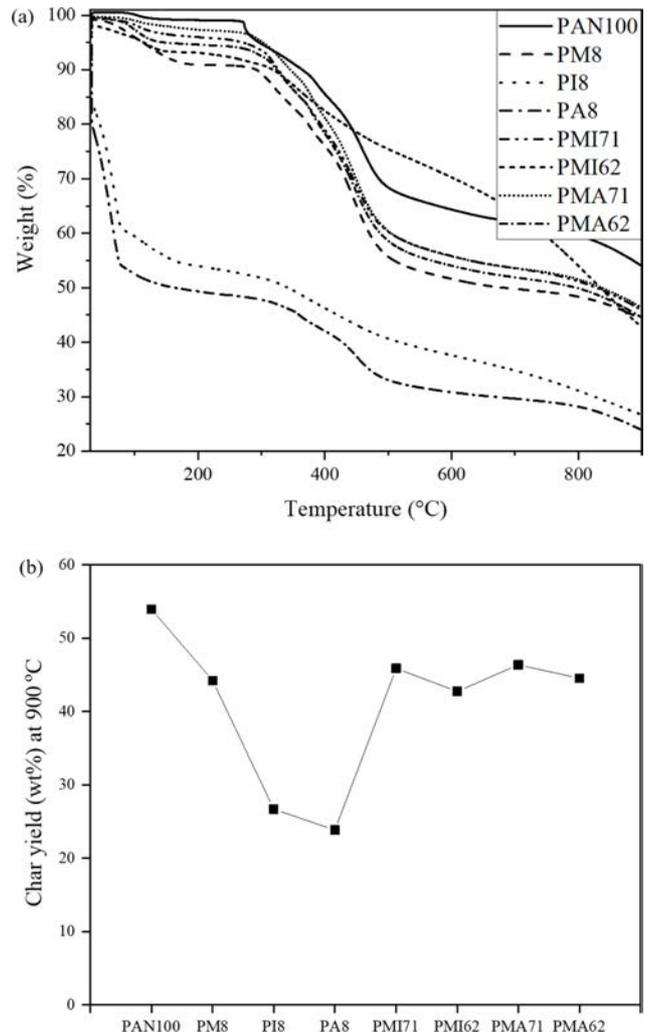
**Table 2. Parameters for DSC Curves of PAN100, PM8, PI8, PA8, PMI71, PMI62, PMA71, and PMA62 According to the Different Comonomer Ratio at 10 °C/min Under Air Atmosphere**

Sample	Monomer ratio (AN/MA/IA/AA)	$T_i^a$ (°C)	$T_p^b$ (°C)	$T_f^c$ (°C)	$\Delta T^d$ (°C)	$\Delta H$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\Delta H/\Delta T^e$ (Jg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
PAN100	100/0/0/0	203.47	264.23	299.08	95.61	660.14	6.91
PM8	92/8/0/0	206.60	297.63	315.58	108.98	640.93	5.88
PI8	92/0/8/0	194.29	254.14	288.17	93.88	428.50	4.56
PA8	92/0/0/8	216.69	275.28	321.23	104.54	410.02	3.92
PMI71	92/7/1/0	178.90	288.79	339.81	160.91	727.52	4.52
PMI62	92/6/2/0	176.39	274.03	313.07	136.68	550.30	4.03
PMA71	92/7/0/1	193.15	292.61	339.52	146.37	662.46	4.53
PMA62	92/6/0/2	178.56	290.05	343.91	165.35	670.22	4.05

<sup>a</sup>Temperature of initiation during cyclization reaction. <sup>b</sup>Temperature of peak with highest intensity during cyclization reaction. <sup>c</sup>Temperature of termination during cyclization reaction. <sup>d</sup> $\Delta T = T_f - T_i$ . <sup>e</sup>Efficiency of cyclization reaction

를 포함하고 있는 구조로 바뀌는 것에 기인된다. 고리화 반응은 니트릴 그룹(-C≡N)사이의 반응에 의해 PAN 중합체의 사슬이 사다리형 구조가 되면서 발생한다. PAN 단일 중합체의 경우 빠른 라디칼 메카니즘에 의해 고리화 반응이 급격하게 개시되지만 산성계 공단량체를 이용한 PAN 중합체의 경우에는 이온성 메카니즘에 의해 고리화 반응이 개시되며, 이는 라디칼 메카니즘에 의한 반응보다 느리며 넓은 온도 범위에서 일어난다.<sup>26,27</sup>

Table 2에서 안정화 과정에서 측정된 데이터 결과로 PAN 단일중합체와 3가지의 PAN 공중합체, 4가지의 PAN 삼원공중합체를 비교해 보았을 때 전체적으로 단일중합체(PAN100)보다 공중합체(PM8, PI8, PA8)와 삼원공중합체(PMI71, PMI62, PMA71, PMA62)의 고리화 개시 효율( $\Delta H/\Delta T$ )이 우수하였다. PAN 공중합체의 경우 중성계 공단량체 MA를 사용한 PM8 보다 산성계 공단량체 IA와 AA를 사용한 공중합체인 PI8과 PA8의 고리화 개시효율이 우수하였으며 이 중에서도 PA8이 8가지 PAN 중합체 중에서 가장 우수한 고리화 개시효율을 나타내었다. PAN 삼원공중합체의 경우 IA를 사용했을 때와 AA를 사용했을 때의 고리화 개시효율의 차이는 미미하고 산성계 공단량체의 함량이 1 wt%일 때 보다 2 wt%일 때의 고리화 개시효율이 우수하였다. 또한, Figure 4의 PAN 삼원공중합체의 DSC 그래프 개형을 보면 산성계 공단량체의 함량이 1 wt%일 때인 PMI71과 PMA71 보다 함량이 2 wt%일 때의 PMI62와 PMA62 그래프의 강도가 약해졌으며, 고리화 반응  $T_i$  또한 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 고리화 반응  $T_i$ 를 보면 PAN 공중합체 보다 삼원공중합체의  $T_i$ 가 낮았고, 삼원공중합체 중에서는 AA를 사용한 PMA71과 PMA62 보다 IA를 사용한 PMI71과 PMI62의  $T_i$ 가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 위와 같은 결과로부터 산성계 공단량체는 안정화 과정에서 PAN 중합체의 고리화  $T_i$ 를 낮추어 주고, 발열반응을 완하시켜 주는 것을 알 수 있었고, 산성계



**Figure 5.** (a) TGA curves; (b) char yield of PAN100, PM8, PI8, PA8, PMI71, PMI62, PMA71, and PMA62 according to the different comonomer ratio at 5 °C/min under N<sub>2</sub>.

공단량체만을 사용했을 때 보다는 중성계와 산성계 공단량체를 함께 사용했을 때의 고리화 반응  $T_g$ 가 더 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 카복실 그룹이 한 개인 AA보다 두 개인 IA를 PAN 삼원공중합체에 사용했을 때 고리화 반응  $T_g$ 를 낮추는 것에 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다.

PAN 중합체의 열적 안정성 및 탄화 공정 후 탄화 수율을 예측하기 위하여 TGA를 측정하였고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. PAN 단일 중합체인 PAN100의 경우에는 탄소 잔존량이 54 wt%로 가장 높았으며 다른 PAN 중합체들과는 달리 300 °C 근처에서 급격한 질량 손실이 일어나는데 이는 시안화수소(HC≡N)와 같은 부산물의 열분해에 의한 것이다.<sup>28,29</sup> 이에 비해 산성계 공단량체를 이용한 PAN 공중합체인 PI8과 PA8을 제외한 나머지 PAN 중합체의 경우에는 질량 손실이 완만하게 일어나며 탄소 잔존량은 42-46 wt%로 PAN100의 탄소 잔존량보다 낮은 것을 확인할 수 있었다. PI8과 PA8의 경우, 즉 산성계 공단량체만 사용한 경우에는 다른 조건에 비해 단위 부피당 탄소의 함량이 적기 때문에 열을 가하는 즉시 질량 손실이 급격하게 발생하며 탄소 잔존량은 23-26 wt%로 매우 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터 열적 안정성 및 탄화수율 측면에서는 산성계 공단량체를 이용한 PAN 공중합체 보다는 중성계 공단량체를 함께 이용한 PAN 삼원공중합체가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

## 결 론

본 연구에서는 중성계(MA) 및 산성계(IA 또는 AA) 공단량체의 조성과 함량을 변화시켜 8 종류의 PAN계 탄소섬유용 전구체를 용액 중합을 통하여 높은 전환율로 합성하였다. 높은 열처리 온도에서 열산화 안정화 과정이 진행됨에 따라 고리화 반응 및 탈 수소화 반응으로 인한 PAN 중합체의 화학 구조가 사다리형 구조로 변화하였고, 이러한 결과는 FTIR에서  $-C\equiv N$ ,  $-CH_2-$  그룹의 피크 감소와  $-C=N$ ,  $-NH$ ,  $-OH$  그룹의 피크 증가로 확인하였다. 또한 열처리 온도에 따른 PAN 중합체의 고리화 반응 속도를 비교하기 위하여 고리화 반응 지수( $C_i$ )를 이용한 결과 PAN100과 PM8는 라디칼 메커니즘으로 고리화 반응이 좁은 온도 구간에서 급진적으로 일어난 반면, 나머지 PAN 공중합체의 경우에는 이온성 메커니즘으로 고리화 반응이 상대적으로 넓은 온도 범위에서 서서히 일어났다. 산성계 공단량체를 이용한 PAN 중합체의 고리화 개시 효율은 PAN 단독중합체와 중성계를 이용한 PAN 중합체보다 우수하게 나타났으며 PAN 삼원 공중합체에서 산성계 공단량체의 양이 증가할수록 발열반응이 완화된 것을 확인하였다. 탄소 잔존량은 PAN100이 가장 높은 값(54 wt%)을 보였고, PMI71, PMI62, PMA71, PMA62은 비슷한 값(42-46 wt%)을, PI8, PA8은 가장 낮은 값(23-26 wt%)을 나타내

었다. 전환율, 분자량, 고리화 반응의 개시 효율, 열적 안정성, 탄소 잔존율 등의 종합적인 결과로부터 PAN계 탄소섬유용 전구체로 PAN 삼원 공중합체가 대체적으로 우수한 결과를 나타내었으며 IA보다 AA를 사용한 결과가 더 우수하였다. 따라서 PAN계 탄소섬유를 제작하기 위한 전구체로 본 연구에서는 PMA71과 PMA62의 PAN 삼원공중합체가 적합하다고 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 한국연구재단의 기본연구지원사업(NRF-2018R1D1A1B07043527)과 산업통상자원부의 전략핵심소재자립화기술개발 사업의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사 드린다.

## 참 고 문 헌

- Liu, Y.; Kumar, S. Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **2012**, *52*, 234-258.
- Sen, K.; Bahrami, S. H.; Bajaj, P. High-Performance Acrylic Fibers. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **1996**, *36*, 1-76.
- Sharifnejad, F.; Bahrami, S. H.; Noorpanah, P. Kinetics Studies on Copolymerization of Acrylonitrile Vinyl Acids by Solvent-Water Suspension Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1284-1291.
- Xue, Y.; Liu, J.; Liang, J. Correlative Study of Critical Reactions in Polyacrylonitrile Based Carbon Fiber Precursors During Thermal-Oxidative Stabilization. *Polym. Degrad. Stabil.* **2013**, *98*, 219-229.
- Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber. *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, *92*, 1421-1432.
- Khayyam, H.; Jazar, R. N.; Nunna, S.; Golkarnarenji, G.; Badii, K.; Fakhrohoseini, S. M.; Kumar, S.; Naebe, M. PAN Precursor Fabrication, Applications and Thermal Stabilization Process in Carbon Fiber Production: Experimental and Mathematical Modelling. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, 100575-100613.
- Fu, Z.; Gui, Y.; Liu, S.; Wang, Z.; Liu, B.; Cao, C.; Zhang, H. Effects of an Itaconic Acid Comonomer on the Structural Evolution and Thermal Behaviors of Polyacrylonitrile Used for Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40834-40841.
- Quyang, Q.; Cheng, L.; Wang, H. J.; Li, K. X. DSC Study of Stabilization Reactions in Poly(acrylonitrile-co-Itaconic acid) with Peak-Resolving Method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *94*, 85-88.
- Catta Preta, I. F.; Sakata, S. K.; Garcia, G.; Zimmermann, J. P.; Galembeck, F.; Giovedi, C. Thermal Behavior of Polyacrylonitrile Polymers Synthesized Under Different Conditions and Comonomer Compositions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 657-659.
- Sen, K.; Bajaj, P.; Sreekumar, T. V. Thermal Behavior of Drawn Acrylic Fibers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2949-2958.

11. Bajaj, P.; Sreekumar, T. V.; Sen, K. Thermal Behavior of Acrylonitrile Copolymers Having Methacrylic and Itaconic Acid Comonomers. *Polymer* **2001**, 42, 1707-1718.
  12. Quyang, Q.; Cheng, L.; Wang, H.; Li, K. Mechanism and Kinetics of the Stabilization Reactions of Itaconic Acid-Modified Polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, 93, 1415-1421.
  13. Fu, Z.; Liu, B.; Deng, Y.; Ma, J.; Cao, C.; Wang, J.; Ao, Y.; Zhang, H. The Suitable Itaconic Acid Content in Polyacrylonitrile Copolymers Used for PAN-Based Carbon Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 43919-43928.
  14. Zhao, Y. Q.; Wang, C. G.; Bai, Y. J.; Chen, G. W.; Jing, M.; Zhu, B. Property Changes of Powdery Polyacrylonitrile Synthesized by Aqueous Suspension Polymerization During Heat-Treatment Process Under Air Atmosphere. *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, 329, 48-53.
  15. Hao, J.; Wei, H.; Lu, C.; Liu, Y. New Aspects on the Cyclization Mechanisms of Poly(acrylonitrile-co-itaconic acid). *Eur. Polym. J.* **2019**, 121, 109313-109320.
  16. Kim, M. H.; Ha, Y. M.; Kim, M. A.; Hassan, M. S.; Gu, J. L.; Kim, H. C.; Khil, M. S. Effect of Adding POSS on the Polymerization and Thermal Properties of Polyacrylonitrile. *Text. Sci. Eng.* **2012**, 49, 402-410.
  17. Devasia, R.; Nair, C. P. R.; Sivadasan, P.; Ninan, K. N. High Char-Yielding Poly[acrylonitrile-co-(itaconic acid)-co-(methyl acrylate)]: Synthesis and Properties. *Polym. Int.* **2005**, 54, 1110-1118.
  18. Bang, Y. H.; Lee, S.; Cho, H. H. Effect of Methyl Acrylate Composition on the Microstructure Changes of High Molecular Weight Polyacrylonitrile for Heat Treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 68, 2205-2213.
  19. Lee, J. M.; Kang, S. J.; Park, S. J. Synthesis of Polyacrylonitrile Based Nanoparticles via Aqueous Dispersion Polymerization. *Macromol. Res.* **2009**, 17, 817-820.
  20. Ito, S.; Okada, C. Molecular Weight Distribution of the Acrylonitrile-Vinyl Acetate Copolymer Prepared by Redox Polymerization. *Sen'i Gakkaishi* **1986**, 42, T618-T625.
  21. Zhu, Y.; Wilding, M. A.; Mukhopadhyay, S. K. Estimation, Using Infrared Spectroscopy, of the Cyclization of Poly(acrylonitrile) During the Stabilization Stage of Carbon Fiber Production. *J. Mater. Sci.* **1996**, 31, 3831-3837.
  22. Nguyen-Thai, N. U.; Hong, S. C. Structural Evolution of Poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) During Thermal Oxidative Stabilization for Carbon Materials. *Macromolecules* **2013**, 46, 5882-5889.
  23. Valente Nabais, J. M.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L. From Commercial Textile Fibres to Activated Carbon Fibres: Chemical Transformations. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 93, 100-108.
  24. Coleman, M. M.; Sivy, G. T. Fourier Transform IR (FTIR) Studies of the Degradation of Polyacrylonitrile Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 32, 559-570.
  25. Tsai, J. S.; Lin, C. H. Effect of Comonomer Composition on the Properties of Polyacrylonitrile Precursor and Resulting Carbon Fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 679-685.
  26. Gupta, A. K.; Paliwal, D. K.; Bajaj, P. Effect of an Acidic Comonomer on Thermo Oxidative Stabilization of Polyacrylonitrile. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 1161-1174.
  27. Bajaj, P.; Roopanwal, A. K. Thermal Stabilization of Acrylic Precursors for the Production of Carbon fibers: An Overview. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **1997**, 37, 97-147.
  28. Hao, J.; Li, W.; Suo, X.; Wei, H.; Lu, C.; Liu, Y. Highly Isotactic (> 60%) Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber: Precursor Synthesis, Fiber Spinning, Stabilization and Carbonization. *Polymer* **2018**, 157, 139-150.
  29. Surianarayanan, M.; Uchida, T.; Wakakura, M. Evolved Gases by Simultaneous TG-MS Technique and Associated Thermal Hazard in Drying of Polyacrylonitrile. *J. Loss Pre. Process Ind.* **1998**, 11, 99-108.
- 출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.