

〈研究論文(學術)〉

고강력 폴리아크릴로니트릴 섬유의 열처리에 의한 미세구조 변화(III)

방윤혁 · 이천용 · 김한도 · 이문철* · 조현흑

부산대학교 공과대학 섬유공학과
*경성대학교 이과대학 의류학과
(1995년 3월 17일 접수)

Effect of Heat Treatment Condition on Fine Structure of High strength Polyacrylonitrile(PAN) Fibre(III)

Yun Hyuk Bang, Chun Yong Lee, Han Do Kim, Mun Cheul Lee*,
and Hyun Hok Cho

Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea
**Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsoong Univ., Pusan, Korea*
(Received May 17, 1995)

Abstract—The properties of carbon fibers made from PAN are controlled by the heat treatment conditions. The length changes of high strength homo-PAN and co-PAN (acrylonitrile/acrylamide=98/2wt%) fibers under constant tensile stress during heat treatment in nitrogen gas were investigated by measuring the shrinkage behavior. In order to elucidate the relation between the length and fine structure change, the measurements of the crystalline orientation and birefringence index etc. were made for the fibers treated under linear heating up to 270°C.

There are two regions in the length change with heat treatment temperature. The change in the initial period is mainly due to the relaxation of amorphous molecular chain confined by the fiber-manufacture process. The length change in later period is considered to arise as cyclization reactions.

The co-PAN fibers caused a larger shrinkage, while the onset of the shrinkage change in later period is shifted to lower temperature. Significant morphological changes are shown to precede onset of the cyclization reactions and also during these reactions.

1. 서 론

Polyacrylonitrile(PAN)섬유를 전구체로 하여 탄소섬유를 제조하는 공정은 (a) 전구체로부터 불연성구조로 전환하는 안정화처리 단계, (b) 탄소 외의 물질을 제거하는 탄화처리 단계 및 (c) 탄소섬유의 기계적 성질을 증가시키기 위한 고온처리 단계로 나눌 수 있다. 특히 탄소섬유의 최종품질은 전구체의 성질 및 안정화와 탄화처리 동안의 화

학적·물리적 변화에 의존한다. 전구체의 성질은 중합, 연신 및 후처리 등의 제조방법에 따라 달라지며 최근 고강도·고탄성 섬유의 제조로 전구체의 물성은 더욱 개선되고 있다^{1), 2)}. 일반적으로 180°C 이상에서 PAN섬유를 열처리할 경우 고리화구조를 형성하고 이 고리화반응은 좋은 품질의 탄소섬유를 제조하는데 있어 주의해야 하는 발열반응이다. 그러므로 급격한 발열반응을 방지하고 발열개시온도 및 발열량을 낮추기 위한 연구³⁻⁵⁾로

섬유내에 공중합물 및 첨가제 등의 개시활성요소를 부여시키고 있다. 열처리 동안 나타나는 수축거동과 탄소섬유의 물성은 밀접한 관계가 있으므로 수축거동의 개선은 낮은 제조경비와 쉬운 방법으로 최종제품의 물성을 향상시킬 수 있다. 수축거동은 1수축거동⁶⁾, 2수축거동⁷⁻⁹⁾ 및 2수축-1신장거동¹⁰⁾ 등으로 많은 연구자들이 보고하고 있으나, 크게 물리적 수축과 화학적 수축으로 나눌 수 있다. 물리적 수축은 180°C 이상에서의 고리화반응에 큰 영향을 미치므로 열처리 동안 하중의 부가는 분자사슬의 완화를 방지하여 열처리된 시료의 물성을 향상시키는 것으로 보고¹¹⁾되고 있다. 이러한 수축거동은 열처리 분위기, 온도, 부가하중, 전구체의 연신비 및 승온속도 등의 복합적인 요소에 좌우되므로 명확히 규명하는 것은 어렵다. 그러나 열처리과정 동안 길이변화 등의 거시적 거동과 전구체 및 고리화된 분자쇄의 미세구조변화의 관련성을 명확히 하는 것은 우수한 탄소섬유의 제조에 기초가 된다.

본 연구에서는 전구체의 물성을 향상시키기 위하여 고분자량 중합체를 만든 후 건·습식방사법으로 고강도 PAN 섬유를 제조하여 열처리 동안 길이변화거동 및 미세구조의 변화와 기계적 물성의 차이를 연구함으로써 산화 및 탄화처리 과정을 개선하여 우수한 탄소섬유를 얻기 위한 기초자료를 얻고자 하는 것이 그 목적이다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에 사용된 중합체는 dimethylsulfoxide(DMSO)계에서 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 이용하여 acrylonitrile(AN) 100% (homo-PAN) 및 AN/AAm(acrylamide) 98/2wt% (co-PAN)로 용액중합을 하였으며, 중합체의 고유점도는 LiBr 0.5wt%를 넣은 N,N-dimethylformamide(DMF)를 용제로 60°C에서 Ostwald 점도계를 이용하여 측정하였다.

제조된 중합체를 건·습식 방사법으로 방사 및 수세한 후 끓는 물에서 6배 연신하여 시료를 얻었으며 상온에서 건조한 후 열처리하였다.

Table 1은 본 실험에 사용한 시료의 성질을 나타낸 것이다.

Table 1. Characteristics of samples

Composition	I.V(Intrinsic viscosity) (dl/g)	Drawing ratio (times)	Count (denier)	Specific stress (g/d)
AN=100wt% (Homo-PAN)	3.24	6	54	72
AN/AAm= 98/2wt% (Co-PAN)	3.11	6	7.0	65

2.2 열처리 조건

열처리장치는 전보¹⁶⁾와 같은 장치를 사용하였으며 열처리는 질소분위기에서 30~230°C간에는 5°C/min로, 230~270°C간에는 1°C/min로 승온시켰으며, 데니어 당 0.04g 및 0.08g의 부가하중으로 실시하였다.

2.3 분석

시차주사열량계(SSC-5200, Seiko Co., Japan)를 이용하여 2~10°C/min에서 승온 속도를 변화시켜 열적 거동에 따른 활성화 에너지를 Kissinger 방법¹⁵⁾으로 구하였다.

$$\frac{E}{R} = \frac{\ln(\phi \cdot T_m)}{d(1/T_m)}$$

R : 기체 상수

ϕ : 승온 속도(°K/min)

T_m : 최대 발열 온도(°K)

열수축거동은 thermomechanical analyzer(SSC-5200, Seiko Co., Japan)를 이용하여 조사하였으며, 열처리시 수축거동에 따른 에너지 손실은 dynamic thermomechanical analyzer(SSC-5200, Seiko Co., Japan)를 이용하여 0.01Hz로 측정하였다.

광각 X선회절기(D/max-III-A, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 강도곡선을 구한 다음, Scherrer식으로부터 (100)면의 결보기 미결정의 크기(t)를 계산하였다.

$$t = k \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

- B : 반가폭
- k : Scherrer 상수(0.94)
- λ : X선의 파장(1.54 Å)
- θ : peak의 Bragg각(°)

또한, 반가폭 B는 다음과 같이 Warren의 보정을 행하였다.

$$B^2 = B_m^2 - B_{si}^2$$

- B_m : 실측 반가폭
- B_{si} : Si의 반가폭

결정의 배향도(f_c)는 (100)면의 회절이 나타난 Bragg각 16.9°에 counter를 고정시키고 시료를 180°회전시켜 반가폭을 구한 후 다음식으로 얻었다.

$$f_c(\%) = (180^\circ - B/180^\circ) \times 100$$

B : 반가폭

복굴절률은 편광현미경 하에서 Berek compensator를 이용하여 지연(retardation)방법으로 측정하였다.

$$\Delta n = n_{||} - n_{\perp} = R/d$$

d : 시료의 diameter(nm) R : retardation

여기서, $R = \frac{\theta}{180} \times \lambda$

θ : analyzer의 회전각도(°), λ : 546nm

열처리동안의 초기탄성계수의 변화는 인장강신도기(Fafegraph-M, Textecho Co., Germany)를 이용하여 시료길이 20mm, 인장속도 20mm/min의 조건으로 시험하여 20개의 평균치를 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열적 성질

니트릴기들을 활성화 상태로 증가시키는데 요구되는 에너지의 결과를 Table 2에 나타내었다. co-PAN섬유의 경우에 homo-PAN섬유보다 낮은 활성화에너지를 나타내었으며 이것은 AAm가 고리화반응의 개시활성 촉매로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 2. Activation energy measured by DSC

Sample	Activation energy(kcal/mol)
Homo-PAN	27
Co-PAN	21

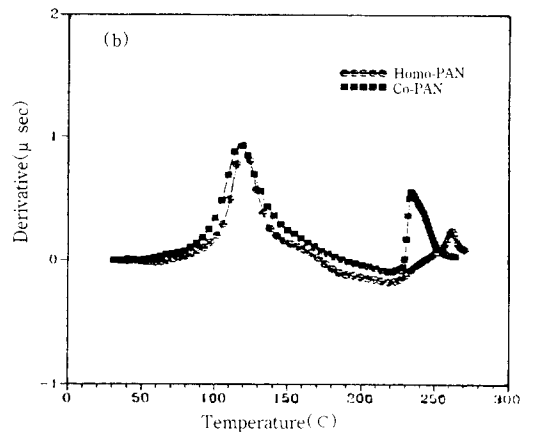
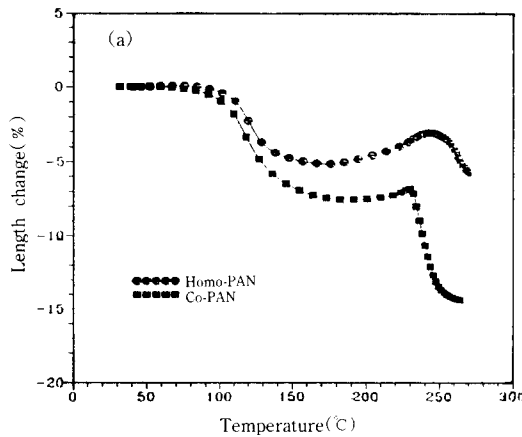


Fig. 1은 열처리동안 길이변화(a)와 길이변화

Fig. 1. Variation of the typical shrinkage curve of PAN fibers during heat-treatment : (a) shrinkage change, (b) derivative change.

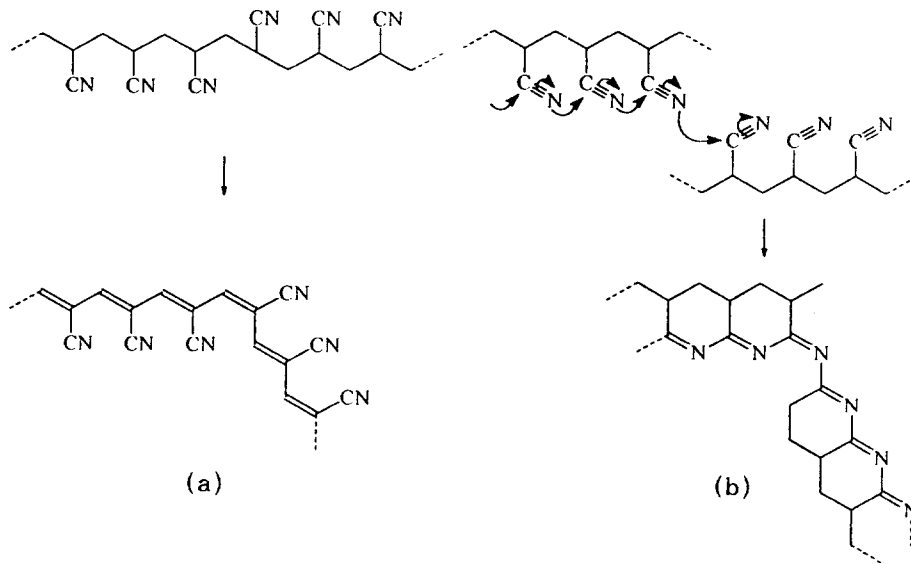


Fig. 2. Models of the cyclization reaction and chemical shrinkage of homo-PAN fiber during heat-treatment.

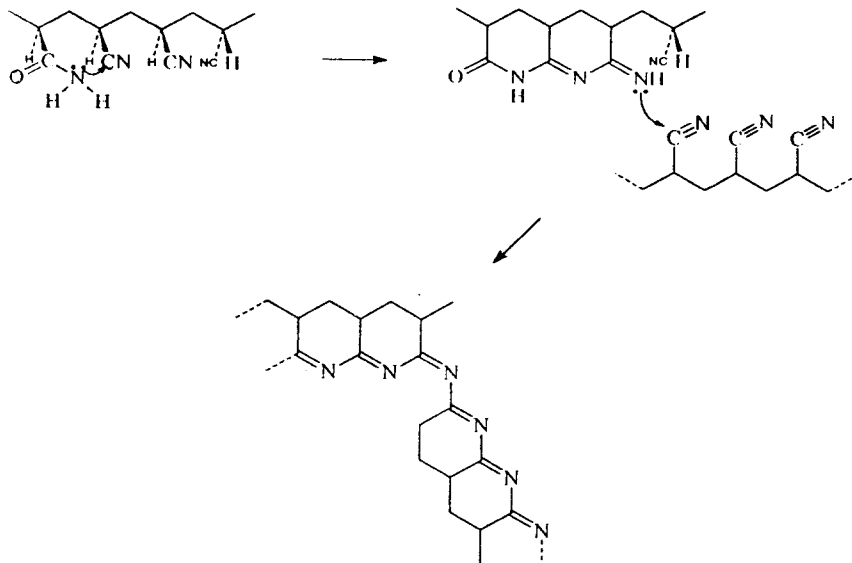


Fig. 3. Model of the cyclization reaction and chemical shrinkage of co-PAN fiber during heat-treatment.

의 미분곡선(b)을 나타낸 것이다. 미분곡선은 두 개의 최대 피크를 나타내었으며, 저온측의 피크는 연신 공정에서 부여된 분자사슬의 응력완화에 의

한 것으로 두 시료의 최대피크 온도가 비슷한 것은 제조공정이 같기 때문이다. 물리적 수축의 완료는 미분곡선이 수평이 되는 부분으로 보고⁸

되고 있으나 Fig. 1에서 온도의 증가 및 부가하중의 영향으로 신장이 일어남으로써 확실히 구분할 수 없다.

고온측의 피크의 증가는 고리화 반응에 의한 수축이 부가하중보다 큰 경우에 일어나는 화학적 수축의 시작으로, homo-PAN 섬유가 co-PAN 섬유의 경우보다 높은 온도에서 나타났으며, 또한 homo-PAN 섬유는 270°C까지 열처리 후에도 계속 수축되는 경향으로 보아 고리화 반응이 느리게 진행됨을 알 수 있다.

E. Fitzer 등⁸⁾은 열처리 동안의 수축거동은 Fig. 2와 같이 (a) 분자사슬내의 고리화 반응 및 (b) 분자사슬간의 반응에 의한 것으로, (a)는 고리화 반응 전의 탈수소화 반응에 의한 것으로 주로 산소 등의 영향이며, (b)는 인접한 사슬간의 고리화 반응에 기인한 분자사슬의 120° 회전때문인 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 질소분위기에서 열처리하였으므로 수축은 (b)에 의한 것으로 생각된다. 이것은 코모노머 등의 영향을 고려하지 않은 단순한 모델로서 co-PAN섬유의 경우에는 AAm가 개시활성촉매로 작용하여 Fig. 3과 같은 메카니즘으로 개시반응 및 고리화 반응을 촉진시키므로, 화학적 수축이 homo-PAN섬유보다 많이 발생한 것으로 추측된다. 그러나, Fig. 2과 3의 모델은 최근에 모든 경우에 수축이 일어날 수 있다는 보고⁹⁾와 많은 차이가 있는 것으로 생각된다.

3.2 에너지 손실

DTMA를 이용하여 열처리 동안 길이 변화에 따른 에너지 손실의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 에너지 손실이 (-) 및 (+)인 것은 각각 수축 및 신장에 의한 것으로 Fig. 4에서 3개의 최대 피크를 보이고 있다. 110°C 부근의 수축에 의한 최대 에너지 손실은 PAN의 Tg와 일치하는데, 이것은 연신시 분자사슬에 가해진 응력의 완화에 의한 것임을 나타낸다. 또한 두 시료의 저온측의 최대피크는 거의 같은 온도에서 나타났으며 부가하중의 변화에도 큰 영향을 받지 않는 것으로 보아 비정사슬의 형태는 비슷한 것으로 생각된다.

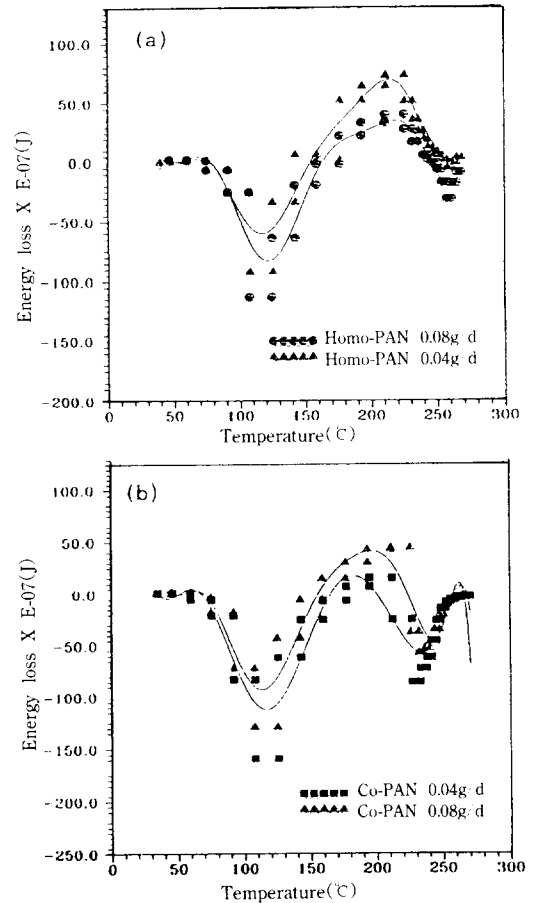


Fig. 4. Variation of the energy loss of PAN fibers during heat-treatment under different loading :

(a) homo-PAN, (b) co-PAN.

온도가 증가함에 따라 신장후 재수축을 시작하여 Fig. 1의 (b)에서 고리화 반응의 증가에 의한 수축률의 변화가 최대가 되는 온도, 즉 homo-PAN와 co-PAN섬유의 경우 각각 255°C 및 235°C에서 최대손실에너지를 나타내었다. homo-PAN섬유의 경우 에너지손실이 하중의 변화에 크게 의존하지 않았지만, co-PAN섬유는 부가하중이 큰 경우 피크가 고온측에서 나타나는 것으로 보아 고리화 반응의 정도는 부가하중에 영향을 받는 것으로 생각된다.

3.3 구조 변화

Fig. 5는 열처리동안 결정 배향도 및 겉보기 미결정의 크기의 변화를 나타낸 것으로 두 시료는 비슷한 경향을 나타내었다. 170°C 이상에서 결정 배향도가 증가하는 것은 열처리온도의 증가 및 부가하중의 영향으로 Fig. 1에서와 같이 신장이 발생하고 동시에 섬유축방향으로 미결정의 길이방향 및 측면에서 뭉치게 되는 self-ordering 현상^{12,13)} 때문이며, 겉보기 미결정크기의 증가도 같은 영향인 것으로 추측된다. 이후 온도가 증가할수록 고온에서 배향도 및 겉보기 미결정크기가 감소하는 것은 고리화반응이 증가함에 따라서 self-disordering 현

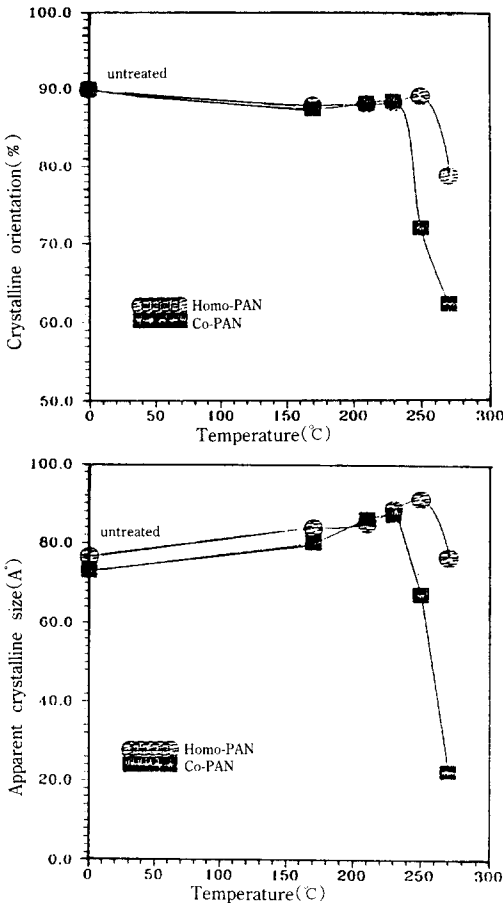


Fig. 5. Variation of the crystalline orientation and apparent crystalline size of PAN fibers during heat-treatment.

상¹³⁾이 일어나고, 또한 결정영역에서도 고리화반응이 시작되기 때문이며 이와 같은 현상은 co-PAN 섬유에 AAm의 영향으로 낮은 온도에서 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 열처리동안의 수축거동에 따른 복굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 열처리초기에 두 시료의 복굴절률의 차이는 거의 없으나 온도가 증가할수록 현저한 차이를 보이는 것은 고리화반응 정도의 차이 때문인 것으로 생각된다. homo-PAN 섬유에 AAm의 경우 170°C 이후 복굴절률은 결정 배향도의 변화와 비슷한 경향을 나타내며, co-PAN 섬유는 결정 배향도는 조금 증가하나 복굴절률이 약간 감소하는 것은 170°C 이후 비정영역에서 고리화 개시반응과 같은 화학적 반응이 일어나기 때문으로 생각된다.

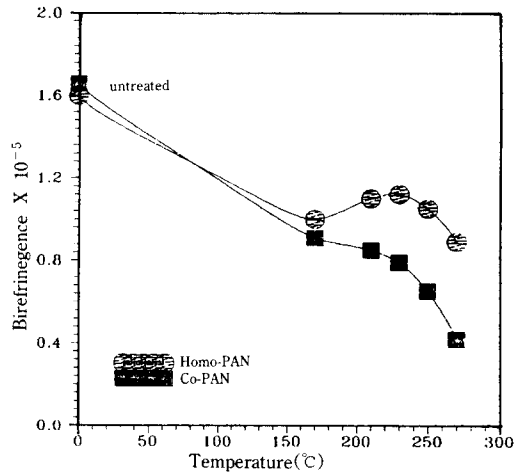


Fig. 6. Variation of the birefringence of PAN fibers during heat-treatment.

170°C까지의 복굴절률이 결정 배향도와 비교해서 현저히 감소하는 것은 이 영역에서의 수축거동은 주로 비정영역의 사슬이 완화에 의한 것임을 뒷받침하고 있다. 이와 같이 열처리동안의 수축 및 신장거동에 따라서 복굴절률과 결정 배향도가 다소 차이를 나타내는 것은 PAN 섬유의 구조가 분자 사슬의 배열이 규칙적인 영역과 비규칙적인 영역으로 혼재되어 있음을 의미한다.

3.4 초기탄성율

Fig. 7은 열처리온도의 증가에 따른 초기탄성계수의 변화를 나타낸 것이다. homo-PAN섬유의 경우 열처리 초기에 비정사슬의 완화에 탄성계수는 감소하였으며, 170°C 이상으로 열처리온도가 증가할 경우 신장에 의한 분자사슬의 재배열과 부분적으로 고리화된 사슬이 미반응 분자사슬의 마이크로 브라운 운동을 제한시킴으로써 초기탄성계수는 약간 증가하며 co-PAN섬유는 AAm의 촉매활성으로 고리화반응의 초기에 섬유내부의 전역에서 고리화된 구조가 형성됨으로써 분자사슬의 움직임을 매우 제한시켜 초기탄성계수는 급격히 증가하는 것으로 생각된다. 이후 고온에서의 초기탄성계수의 감소는 고리화 반응의 증가에 의한 분자사슬의 움직임의 제한보다 사슬간의 쌍극자결합의 파괴가 증가함으로써 미치는 영향이 크기 때문으로 생각되며, homo-PAN섬유보다 co-PAN섬유가 저온에서 나타나는 것은 이러한 현상이 co-PAN섬유의 경우에 현저함을 나타낸다.

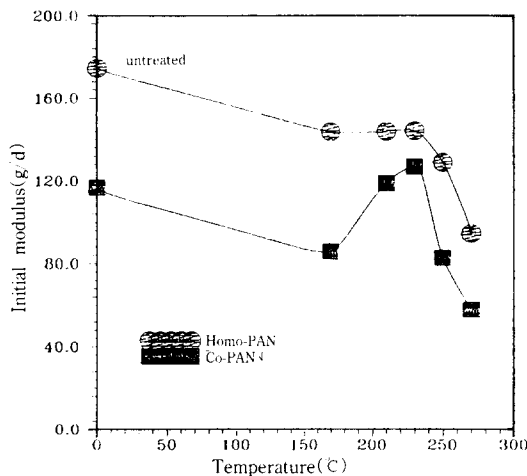


Fig. 7. Variation of the initial modulus of PAN fibers during heat-treatment.

4. 결 론

고강도 homo 및 co-PAN섬유를 제조하여 열처리동안의 길이변화와 미세구조변화를 연구한 결과,

다음과 같은 결론을 얻었다.

길이변화에 따른 저온측의 피크는 PAN의 T_g 와 일치하므로 비정사슬의 완화에 의한 물리적 수축 거동이며 고온측의 피크는 고리화 반응에 의한 수축력이 부가하중보다 클 때 나타나는 화학적 수축거동으로 생각된다. 초기탄성계수의 변화는 self-ordering현상 및 고리화 반응에 따른 사슬간의 쌍극자 결합과 분자사슬의 움직임에 의존하며 이것은 길이변화거동과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 열처리동안에 수축 및 신장거동에 따라서 복굴절률과 결정배향도의 변화가 차이를 나타내는 것은 PAN섬유가 2상구조를 가지고 있음을 의미하며, 각각 영역의 화학적 수축거동의 메카니즘이 차이가 있을 것으로 추측된다. 화학적 수축거동의 메카니즘에 관한 더욱 상세한 연구는 현재 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. 西原 外 3人, 公開特許公報(日), 1-104820 (1989).
2. Manfred Reichardt et al., *U. S. Patent*, 87 110921.1(1987).
3. J. S. Tsai and C. H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 679(1991).
4. L. H. Peebles and J. Brandrup, *Macromol.*, **98**, 189(1966).
5. V. Raskovic and S. Marinkovic, *Carbon*, **21**, 573(1983).
6. L. M. Manocha and O. P. Bahl, *Fibre Sci. and Tech.*, **13**, 199(1980).
7. E. Fitzer and D. J. M ller, *Die Makromol. Chemie*, **144**, 117(1971).
8. E. Fitzer, W. Frohs and M. Heine, *Carbon*, **24**, 387(1986).
9. R. B. Mathur, O. P. Bahl, V. K. Matta and K. C. Nagpal, *Carbon*, **26**, 295(1988).
10. O. P. Bahl and R. B. Mathur, *Fibre Sci. and Tech.*, **12**, 31(1979).
11. A. E. Standage and R. D. Matkowsky, *Eur. Polym. J.*, **7**, 775(1971).

12. M. Jain and A. S. Alhiraan, *J. Mater. Sci.*, **18**, 179(1983).
13. W. Pinghua, L. Jie, Y. Zhongren and L. Rengyuan, *Carbon*, **30**, 113(1992).
14. A Takaku, S. Terui, C. Suzuki and J. Shimizu, *Fibre Sci. and Tech.*, **16**, 237(1982).
15. H. E. Kissinger, *Analytical Chemi.*, **29**, 1702(1957).
16. Y. H. Bang and H. H. Cho, *J. Kor. Fib. Soc.*, in press.