

탄소섬유용 PAN계 전구체섬유

손 태 원 · 민 병 길

1. 서 론

고강도소재는 일반 산업용품에서부터 자동차, 기계기구, 선박항만, 토목건축, 해저구조물을 비롯하여 항공우주, 전기전자 등 첨단산업에 이르기까지 산업전반에 걸쳐 광범위하게 활용되고 있으며, 미래산업의 필수적인 소재로서 각광을 받고 있다. 최근 산업기술의 향상과 함께 그 수요가 크게 증가하고 있으며, 또한 생산원가가 저렴해짐에 따라 특수용도로 제한되어 있던 그 이용이 점차 일반화되는 경향을 보이고 있다.

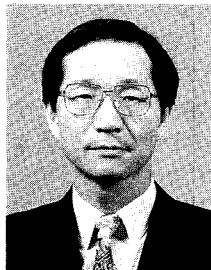
고강도 섬유소재로는 초고온 고강도섬유인 탄소섬유, 고온 고강도섬유인 방향족섬유 및 중온 고강도섬유인 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유와 폴리비닐알코올(PVA) 섬유가 있다. 이들은 일반섬유보다 4-5배 이상의 강도를 갖고 있는 섬유로서, 기존 산업에서 기술고도화, 산업영역확대 및 신산업 분야 창출에 주도적 역할을 할 수 있다. 한편, 고강도섬유로서 뿐 아니라 동일원료 고분자를 사용하여 필름 등 다른 기능소재로 제조하여 신기능 제품 개발에 적극 활용할 수 있다.

탄소섬유는 많은 보강섬유 중에서도 비강도, 비탄성율이 높고, 내열성이나 내약품성 등의 성질이 우수하기 때문에 탄소섬유강화 수지복합재료(CFRP)는 항공우주 분야와 스포츠용품 분야를 중심으로 널리 사용되고 있으며, 선진 복합재료(advanced composite materials)의 중심적 소재로서 인정받고 있다.

공업적으로 생산되고 있는 탄소섬유는 크게 PAN계와 피치계로 나눈다. PAN계는 흑연화가 어려운 면은 있지만, 기본 재료의 순도를 높이는 것이 용이하여 피치계에 비하여 고강도 탄소섬유를 얻을 수 있다. 반면에, 피치계

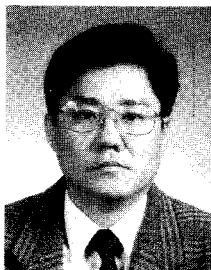
는 흑연화가 용이하여 높은 탄성율을 쉽게 얻을 수가 있다.

1980년경 미국의 보잉사가 민간항공기의 1차 구조재로 적용하기 위한 고강신도 탄소섬유의 개발을 탄소섬유 메이커에 요청한 것을 계기로 하여 고강도화의 경쟁이 시작되었다. 1983년부터 1985년에 걸쳐서 표 1에 나타낸 바와 같이 Torayca T800H, Magnamite IM-6, IM-7, Besfight IM-500 등의 중탄성율 고강도 탄소섬유가 시판된 이후로 고성능 CFRP용 제 2세대 탄소섬유의 수요가 확대되고 있다. 1986년에는 강도가 PAN계 범용 타



손태원

1976 서울대학교 섬유공학과(학사)
 1978 영남대학교 섬유공학과(석사)
 1980~1984 서울대학교 섬유공학과(박사)
 1982~1994 KIST 고분자연구부
 1985~1985 일본 섬유고분자재료연구소
 1985~1993~1994 University of Akron
 1994~현재 영남대학교 섬유학부 조교수



민병길

1981 서울대학교 섬유공학과(학사)
 1983 서울대학교 섬유공학과(석사)
 1989~1993 서울대학교 섬유공학과(박사)
 1984~1995 KIST 고분자연구부
 1994~1995 IBM 직원연구원
 1996~현재 금오공과대학교 고분자·섬유디자인 공학부 조교수

PAN Precursors for Carbon Fibers

영남대학교 섬유학부(Tae Won Son, Department of Textile Engineering, Yeungnam University, 214-1, Dae-Dong, Kyongsan, Kyungbuk 712-749, Korea)

금오공과대학교 고분자·섬유디자인 공학부(Byung Ghyi Min, School of Polymer & Textile Design, Kumoh National University of Technology, 188, Shinpyung-Dong, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea)

표 1. 일본 메이커에서 생산되고 있는 PAN계 고강도 탄소섬유

메이커	상표명	Grade	강도 (GPa)	탄성율 (GPa)	신도 (%)	밀도 (g/cm ³)
도레이	Torayca	T800H	5.59	294	1.9	1.81
		T1000H	6.35	294	2.1	1.80
		T1000	7.06	294	2.4	1.82
東邦레이온	Besfight	IM-400	4.51	295	1.5	1.74
		IM-500	5.10	300	1.7	1.76
		IM-600	5.79	285	2.0	1.80
三菱레이온	Pyrofil	MR-40	5.00	294	1.7	1.77
		MR-50	5.49	294	1.9	1.80
		MR-60K	6.17	294	2.1	1.82
Heracules	Magnamite	IM-6	5.10	275	1.7	1.77
		IM-7	5.30	275	1.8	1.77
		IM-8	5.30	303	1.6	1.80
		IM-9	6.34	289	2.2	1.79

입의 약 2배인 7 GPa, 절단신도가 2.4%로서 종래의 벽이었던 2.0%를 처음으로 뛰어넘은 초고강도 탄소섬유인 Torayca T1000이 도레이사에서 출시되었다. 이 T1000의 출시를 계기로 하여 각 메이커는 다시 고강도화의 기술개발에 주력하게 되었다. 그러나, 아직 T1000 이상의 강도를 가지는 탄소섬유는 시판되지 않고 있다.

탄소섬유는 강도는 높지만 절단신도가 극히 작은 취성 재료이므로 미세구조의 변동이나 여러 가지 결합에 의하여 강도가 민감하게 영향을 받는 것으로서 일반적인 유기 섬유와는 크게 다르다. 탄소섬유의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 상세하게 관찰해 보면, 탄소섬유의 내외에 있는 각종 결합이 파단의 개시점이 되는 것을 확인할 수 있다. 파단의 개시점이 되는 결합의 크기와 단사강도는 밀접한 관련을 가지고 있다는 것은 이미 밝혀져 있다.¹ 탄소섬유의 제조에 있어서는 산화반응을 주체로한 내염화 공정이 섬유물성에 큰 영향을 미친다. 이것은 PAN 전구체 내부로의 산소의 확산과 반응가스의 섬유외부로의 확산이 일어나기 때문이다. 이로부터, 섬유의 직경을 가늘게 하는 섬유화에 의하여 산소와 반응가스의 확산을 용이하게 하여 단사 내외층 차를 적게 하는 것이 고강도화에 유효하다는 것을 추측할 수 있다.

2. PAN의 중합

아크릴로니트릴(AN)과 그 comonomer들은 잘 알려져 있는 어떠한 라디칼 중합법에 의해서도 중합이 가능하다. 그러나, 과상(bulk)중합은 autocatalytic 특성 때문에 공업적으로는 사용되지 않고, 현탁(suspension 또는 aqueous dispersion)중합과 용액중합법이 실제 공정에서 널리 사용되고 있다.

2.1 현탁중합

현탁중합은 현재까지 아크릴섬유용 PAN 제조에 가장

널리 사용되고 있는 방법이다. 이 방법에 의한 아크릴섬유의 제조에는 redox계 개시제가 일반적으로 이용된다. 이 형태의 개시제는 비교적 낮은 온도의 수용성 매질에서 효과적으로 자유 라디칼을 발생시킨다. 대부분의 redox계 개시제는 ammonium 또는 potassium persulfate (oxidizer), sodium bisulfate(reducing agent), ferric 또는 ferrous iron(catalyst)로 구성된다. 공업적 생산에서는 환원제와 산화제의 비를 8-15로 높게 사용하는데, 이것은 분자량 분포를 좁게 하고 conversion을 상대적으로 낮게 하기 위해서이다.

현탁중합에 있어서 개시제로는 sodium 또는 potassium salt를 사용하는데, 이 경우 이들 개시제는 탄소가 이산화탄소로 산화되는 것을 촉진시킴으로써 결과적으로 탄소섬유의 수율을 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

2.2 용액중합

용액중합은 PAN의 용매를 중합매질로 사용하는 homogeneous medium에서 이루어진다. 이에 적합한 용매로는 극성이 큰 유기용매와 무기염 수용액이 있다. 유기용매로는 주로 dimethyl formamide (DMF)와³⁻⁷ dimethyl sulfoxide (DMSO)가⁸ 실제 공업적으로 사용되고 있다. 무기염 수용액의 예로서는 zinc chloride 수용액,⁹ sodium thiocyanate 수용액이^{10,11} 사용되고 있다.

용액중합에 있어서 연쇄이동(chain transfer)은 매우 중요하게 고려되어야 한다. 용매에 대한 연쇄이동은 폴리머의 중합도 뿐만 아니라 중합속도를 감소시킨다. 그 외의 연쇄이동은 브랜칭이나 구조적 결합의 원인이 되어 결과적으로 폴리머의 열적 안정성을 떨어뜨리게 된다.

용액중합의 주된 장점은 중합반응으로 얻어진 폴리머 용액의 잔류 모노머를 제거한 후 직접 방사용 dope로 사용할 수 있다는 것이다. 반면에, 단점으로는 연쇄이동상수가 큰 DMF와 같은 용매로는 고중합도를 얻기가 어렵다는 것이다. 표 2는 용액중합과 현탁중합법의 상대적 장점을 정리한 것이다.

현재까지 알려진 바로는 일반적 용도의 탄소섬유(Toray사의 T300 grade)의 제조에 사용되는 전구체를 위한 PAN의 중합은 일반적으로 수계 현탁중합법으로 얻고 있다. 그러나, 수계 현탁중합법으로 제조하면 방사원액을 만들기 위하여 PAN을 회수, 건조 후에 다시 용매에 용해시켜야 하는 문제가 생긴다. 그리고, 용해도를 높이기 위하여 comonomer의 함량을 증가시키면 precursor의 기계적 특성, 열적 특성에 한계를 나타낼 수가 있고 결과적으로 탄소섬유의 물성에도 한계를 나타내기 때문에 용액중합법이 유리하다.

용액중합법은 수계 현탁중합법에 비하여 비록 중합속도는 상대적으로 느리고 stock time이 짧은 문제가 실제의 경우에 있을 수 있지만, comonomer의 함량이 매우

표 2. 용액중합과 현탁중합법의 상대적 장점

중합법	상대적 장점
용액중합법	중합물을 직접 dope로 이용할 수 있다. 보다 균일한 dope를 얻을 수 있다. 폴리머의 분자구조상의 결점이 작다. 폴리머의 발열피크온도가 낮다. 폴리머의 분자량분포가 좁다. 내염화시에 산화속도가 빠르다.
현탁중합법	높은 conversion을 얻는다. 중합시간이 짧다. 높은 중합도를 얻기가 용이하다. 폴리머의 whiteness가 좋다.

낮은 안정된 dope를 얻을 수 있고 homogeneous system의 중합법에 의하여 훨씬 균일한 방사 dope를 얻을 수 있는 장점이 있다. 결과적으로 고성능 탄소섬유의 전구체용으로는 현탁중합법 보다는 용액중합법이 유리한 것으로 판단된다.

2.3 용액중합에서의 유기용매 선택

유기용매를 사용하는 용액중합에 있어서 용매의 선택이 무엇보다도 중요한데, 이를 위해서는 중합에 미치는 효과와 방사과정에서의 응고에 미치는 효과를 감안하여 선정하여야 한다. 섬유로서의 물성이 우수하려면 먼저 선형성이 뛰어난 분자사슬을 얻어야 한다. 이러한 고분자량의 선형 PAN을 얻기 위해서는 여러 가지 중합조건에 유의해야 한다.

PAN 용액중합의 경우, AN에 대한 연쇄이동상수와 개시제에 대한 연쇄이동상수는 큰 요인이 되지 않으나, 용매에 대한 연쇄이동상수는 용매에 따라 크게 다르기 때문에 중합용매를 선정할 때 참고로 하여야 한다.¹² AN의 중합에 사용되는 대부분의 용매들은 연쇄이동활성이 매우 큰 편에 속한다. 디메틸아세트아미드 (DMAc)와 DMF는 값이 각각 4.95와 2.8로서 AN 자체의 0.05~1.5에 비하여 상당히 높은 연쇄이동상수를 가지고 있다. 반면에 DMSO와 zinc chloride 수용액은 상대적으로 낮은 값을 보인다. 따라서, 후자의 두 용매가 고성능 탄소섬유 전구체용으로는 전자에 비해서 상대적으로 바람직하다고 할 수 있다. 그러나, 그다지 높은 분자량을 요구하지 않는 의류용 PAN의 합성에는 값이 싸고 회수가 용이한 DMF가 많이 사용되고 있다.

2.4 전구체에서의 Comonomer 효과

일반 용도의 아크릴섬유에 사용되는 PAN에서의 comonomer 사용 목적은 폴리머의 용해도를 향상시키고 섬유내의 free volume을 증가시켜 염색성을 향상시키며, 흡수성을 증대시키거나 염착좌석을 부여하는 것이 주이므로, bulky side group을 가진 vinyl acetate, methyl acrylate, methyl methacrylate 등이 주로 사용되며, 그 함량도 5% 이상으로 상당히 많이 포함된다.

이와는 달리 전구체 제조용 PAN의 경우, comonomer

표 3. 탄소섬유 전구체에 사용되는 Comonomer들

Comonomers	Chemical structure
Acrylic acid	$CH_2=CHCOOH$
Methacrylic acid	$CH_2=C(CH_3)COOH$
Itaconic acid	$CH_2=C(COOH)CH_2COOH$
Methyl acrylate	$CH_2=CHCOOCH_3$
Acrylamide	$CH_2=CHCONH_2$

의 주된 역할은 안정된 내염화(stabilization) 특성을 부여하는 것이다. PAN homopolymer 경우에는 라디칼에 의한 개시반응이 일어남으로 열에 의한 환화반응, 산화반응, 주사슬의 탈수소화반응 등을 포함하는 내염화반응의 개시온도가 높고, 일단 개시되면 발열반응이 폭발적으로 일어남으로 실제 탄소섬유를 제조하기 위한 내염화공정에서 문제가 된다. 따라서, comonomer를 도입하여 내염화 개시온도를 낮추어 주고 발열반응이 넓은 온도범위에 걸쳐 서서히 일어나게 함에 의하여 주사슬의 절단 등의 부반응도 최대한 줄이고 방출되는 열량을 용이하게 분산시켜 섬유의 손상을 방지할 뿐 아니라 경제적으로도 유리하게 된다. 이와 같은 역할을 하는 comonomer로서는 표 3에 나타난 바와 같이 acrylic acid,^{13,14} methacrylic acid,¹⁵⁻¹⁷ itaconic acid¹⁸⁻²⁰ 등과 같은 acid기를 가진 것과 methacrylate, acrylamide 등을 들 수 있다. Acid기를 가진 comonomer의 경우에는 내염화의 개시가 이온메카니즘에 의하여 일어나는데 PAN의 내염화의 개시를 낮추는 정도는 itaconic acid > methacrylic acid > acrylic acid > acrylamide의 순서이다. 이 가운데에서 itaconic acid가 탄소섬유 전구체에는 가장 효과적이라고 할 수 있다. 이는 두 개의 카르복실기를 가지고 있어서 인접한 니트릴기와 상호반응할 확률이 높아지기 때문이다.

Comonomer의 종류 뿐 아니라 함량도 내염화 과정과 얻어진 탄소섬유의 수율에 영향을 미친다. Muller는²¹ itaconic acid의 함량이 증가할수록 내염화에 요구되는 최적 온도가 낮아지고 탄소섬유의 기계적 성질도 향상되는 경향을 보이는 반면에 탄소섬유의 수율을 저하시킨다고 보고하였다. 또한, comonomer의 함량이 증가할수록 열처리 과정에서 중량감소가 커지는 것으로 알려져 있다.²² 반면에, comonomer의 함량이 증가할수록 내염화 개시온도는 점점 낮아지고 발열피크가 넓어졌다. 이와 같은 결과들로부터 acidic comonomer의 경우 2% 이내의 함량이 적합한 것으로 일반적으로 인식되어 있다.²³⁻²⁵

3. PAN섬유의 제조

PAN은 강한 극성을 지닌 니트릴기간의 상호작용(동일 분자사슬내의 인접한 니트릴기 사이에는 반발력이 존

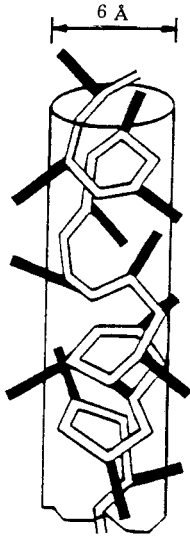


그림 1. 니트릴기 사이의 반발력으로 인하여 불규칙한 나선형 구조를 가지는 PAN 분자구조.

재하고, 인접 분자사슬간의 니트릴기들에는 인력이 존재한다.)에 의하여 그림 1에 나타낸 것과 같이 분자사슬이 불규칙한 나선형 구조를 가진 준 강직 사슬의 특성을 나타내기 때문에 방향족환 등의 강직구조가 분자 주사슬내에 존재하지 않는데도 불구하고 용점이 320 °C로 매우 높다. 반면에, 극성에 강한 니트릴기는 열에 매우 취약하여 150 °C 부근에서 변색이 되기 시작하고 200 °C 부근에서는 환화반응 등의 발열반응이 일어나기 시작하여 용융이 일어나기 이전에 불용화되어 버린다. 이러한 특성에 의하여 PAN섬유의 내열화가 가능하여 탄소섬유의 전구체로서 사용이 가능하게 되는 근거가 되지만, 용융방사법으로 PAN섬유를 제조할 수 없게 된다. 따라서, PAN섬유는 습식 방사법(wet spinning) 또는 건식 방사법(dry spinning)으로 제조되어 왔다. 그러나, 최근에 들어서 고성능 탄소섬유의 전구체나 산업용 고성능 PAN 섬유의 제조를 위하여 새로운 방법인 건습식 방사법(dry-jet wet spinning)이 많이 응용되고 있다.

3.1 Dope의 준비

용액방사는 dope라고 부르는 폴리머 용액의 특성에 크게 영향을 받는다. PAN의 방사용 dope에 사용되는 용매는 강한 극성기를 가지고 있는 DMF,²⁶⁻²⁸ DMAc,¹² DMSO^{29,30} 등의 유기용매와 질산 수용액,³¹ NaSCN 수용액^{32,33}, ZnCl₂³⁴ 등의 무기용매가 있다. 표 4는 실제 공업적으로 사용되고 있는 용매와 방사법 및 폴리머의 농도를 나타낸 것이다.

3.2 습식 방사법

습식 방사법은 dope를 노즐을 통하여 응고액 속에 직접 토출하는 방법을 말한다. 이 경우에 섬유의 고화는 용매와 비용매(응고액)가 치환되면서 일어난다. 직접 응고

표 4. 방사 Dope용 용매, 방사법 및 폴리머 농도

용 매	방 사 법	폴리머 농도(wt%)
유기용매	건식	25-32
유기용매	습식	20-28
유기용매	건습식	20-28
45-55% NaSCN 수용액	습식	10-15
55-65% ZnCl ₂ 수용액	습식	8-12
65-75% HNO ₃ 수용액	습식	8-12

액과 접촉하기 때문에 표면의 응고속도가 매우 빠르게 되어 표면의 고화로 인하여 섬유내부에 있는 용매의 확산이 방해되어 섬유물성에 나쁜 영향을 미치는 skin-core 구조가 나타나게 된다. 이 구조를 최대한 억제하기 위해서는 dope의 농도를 높여야 하는데, 습식 방사법의 본질상 dope와 응고액의 온도는 기본적으로 같아야 함으로 용액 중의 폴리머의 농도가 높으면 가공성을 얻기 위해서 방사 온도를 올려주어야 하는 것이 필연적이지만 이와 함께 응고액의 온도도 올라가게 된다. 응고액의 온도가 높으면 용매의 확산속도가 빨라지므로 오히려 skin-core 구조에 나쁜 인자로 작용하게 된다. 또한, 응고액의 온도가 높을수록 용매의 추출속도가 빨라지게 되어 섬유내부 구조의 치밀성이 저하된다. 결과적으로 습식 방사에서는 dope의 농도를 올리는데 있어서 한계를 가질 수 밖에 없다. 또한, 응고속도가 매우 빠르기 때문에 습식 방사법으로 제조한 섬유의 표면에는 주름이 생기는 것이 일반적인 특성이다. 그림 2(a)는 습식 방사법으로 제조한 Courtaulds사 전구체의 주사전자현미경(SEM)사진으로, 표면의 주름이 잘 나타나 있다.³⁵

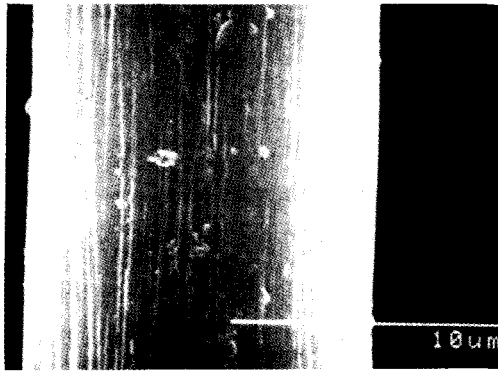
전구체의 표면특성은 탄소섬유까지 그대로 이어지므로 탄소섬유의 표면을 관찰하여 섬유축방향의 가는 주름이 관찰되면 그 전구체는 습식 방사법으로 제조되었을 것이라고 짐작할 수 있다.

실제로 범용 뿐만이 아니라 상당한 강도 수준의 탄소섬유, 예를 들어 도레이사의 T300~T800까지의 전구체도 거의가 습식 방사법으로 제조되는 것으로 알려져 있다. 특히상으로도, 1980년 중반에 일본 도레이사에서 전구체의 제조에 건습식 방사법을 응용하기 전까지는 거의 모두 습식 방사법으로 전구체를 제조한 것을 알 수 있다.

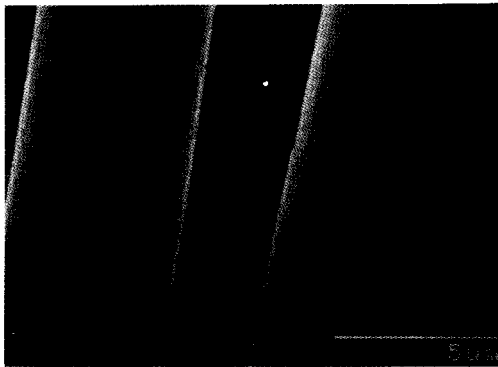
응고단계에서 생긴 섬유내외부의 void 등의 결함은 후연신 과정에서 외관상으로는 없어지지만 결코 완전히 사라지는 것은 아니기 때문에 내열화 과정이나 탄소화 과정에서 그 영향이 나타나게 될 것이다. 따라서, 습식 방사법으로는 T1000 수준의 고성능 탄소섬유를 만드는데에 한계가 있을 수 밖에 없다.

3.3 건식 방사법

건식 방사법은 응고액 속으로 토출하여 비용매와 용매가 치환, 추출되면서 응고되는 습식 방사법과는 달리, 뜨거운 가스가 순환하고 있는 고온 chamber 속으로 토출



(a)



(b)

그림 2. 주사전자현미경으로 관찰한 습식 방사법(a)과 건습식 방사법(b)으로 제조한 전구체의 표면구조.

시킨 후에 온도에 의하여 용매를 증발, 회수함으로써 응고시키는 방법이다. 이 방법에서는 휘발이 가능한 용매만 적용될 수 있으므로, 무기용매의 경우에는 불가하고 유기용매의 경우만 가능하다. 유기용매 중에서도 휘발성이 보다 나쁜 DMSO에는 적용이 어렵고 DMF가 가장 적합하다. 그러나, 탄소섬유용 전구체는 원형단면을 가져야 하는데, 건식 방사법으로 제조한 섬유는 타원형, dog-bone 등의 비원형 단면을 피할 수 없기 때문에 유용한 전구체 제조법이라고 볼 수 없고, 실제로 건식 방사법으로 제조한 전구체로 고강도의 탄소섬유를 만드는 예는 알려져 있지 않다.

3.4 건습식 방사법

건습식 방사법은 표현과 마찬가지로 건식 방사법과 습식 방사법의 요소를 공통으로 가지고 있는 방법이다. 즉, 그림 3에서와 같이 건식 방사법에서와 같이 일단 공기 또는 가스 분위기로 토출한 후에 응고액 속으로 들어가는 방식이다.³⁵

섬유의 제조에 건습식 방사법을 처음으로 응용한 것은 듀폰사의 Kevlar 섬유로 유명한 아라미드 섬유이다. Kevlar 섬유의 원료인 poly-*p*-phenylene terephthal-

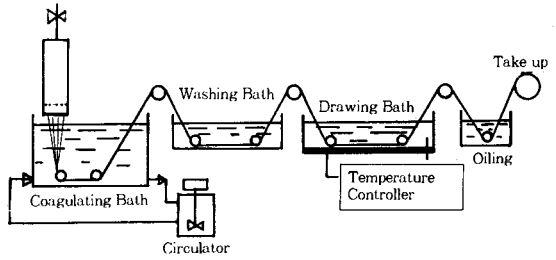


그림 3. 건습식 방사법에 의한 PAN 전구체를 제조하는 공정의 개략도.

amide (PPTA)는 100% 이상의 발연황산에서 80 °C 이상이 되어야만 액정 상태를 발현하여 액정 방사가 가능한 조건이 되는데 반하여, 응고액은 20 °C 이하로 낮아야만 좋은 물성을 얻을 수 있기 때문에 dope와 응고액의 큰 온도차이로 인하여 응고액 속으로 직접 토출하는 것이 불가하였다. 이에 따라서, 고안된 방법이 공기층으로 일단 토출하여 실온의 분위기 온도에 의한 냉각으로 고화시키고 난 후에 저온의 응고액으로 들어가 응고되는 건습식 방사법이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 건습식 방사법의 가장 큰 특징은 방사 dope의 온도와 응고액의 온도를 달리 해야 할 필요가 있는 경우에 매우 유용한 방법이다. PAN 전구체의 경우에 비교적 높은 중합도의 폴리머를 고농도로 용해시키거나, 용액중합법으로 직접 얻은 dope로 방사하고자 할 경우 필연적으로 방사온도가 높아야 하지만, 습식 방사법을 채택하게 되면 응고액의 온도도 높아져서 치밀한 구조의 섬유를 얻기가 어렵다. 이 경우에 건습식 방사법을 채택하면 효과적이다.

이 방법의 또 한 가지 큰 장점은 Kevlar와 같은 액정 방사법에서와 같이 노즐과 응고액 사이의 공기(또는 질소 가스) 층에서 연신이 가능하다는 것이다. 이것은 결합이 적은 고성능 전구체의 제조에 있어서는 핵심적인 요소가 되는 것으로 생각된다. 즉, 응고액 속으로 들어가기 전에 섬유가 가늘어짐과 동시에 gel화 거동을 보여 낮은 온도의 응고액 속에서 용매가 서서히 추출됨으로써 표면의 주름과 내부의 void 발생을 최대한 억제할 수 있다(그림 2(b)).³⁵ 아울러, 공기층의 연신에 의하여 이미 섬유의 직경이 상당히 가늘어진 상태로 응고액 속으로 들어가기 때문에 skin-core의 구조도 피할 수 있는 장점이 있다.

이와 같은 장점이 있는 반면에, 일단 공기층으로 토출을 하기 때문에 가닥수가 많아지면 섬유끼리의 접촉과 같은 문제점이 나타날 것이므로 고도의 방사기술이 요구된다.

한편, 건습식 방사법에서도 응고액의 조성과 온도에 따라서 다양한 단면형태가 얻어진다. 그림 4는 DMSO에서 용액중합하여 얻은 dope를 공기층을 거쳐 DMSO/물의 응고액으로 토출하는 건습식 방사법으로 PAN섬유를 제조할 때 응고액의 조성과 온도에 따른 단면형태의 변화경향을 보여주는 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이

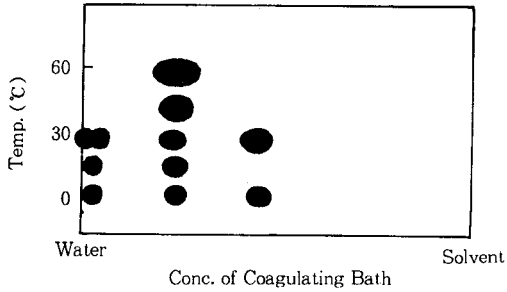
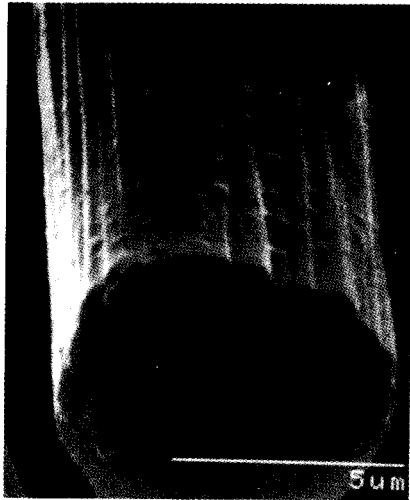


그림 4. DMSO/물 용고액 조성과 온도에 따른 건습식 방식으로 얻은 PAN 전구체의 단면모양.

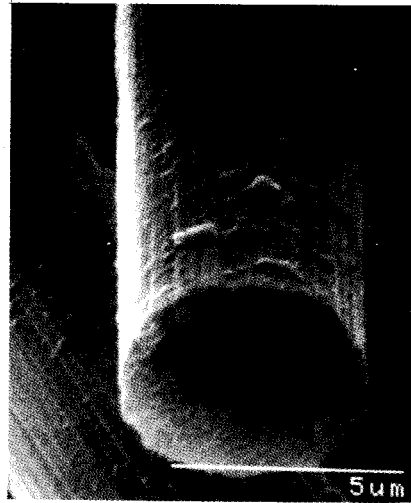
용고액의 온도가 낮을수록 용고액 조성에서 용매의 함량이 낮을 경우에 원형단면이 얻어지는 것을 알 수 있다.

특허조사에 의하면, 일본의 전구체 메이커들인 도레이, 미쯔비시레이온 등에서는 1980년 중반 이후부터는 거의가 건습식 방식으로 고강도 탄소섬유용 전구체를 제조하고 있는 것으로 나타났다.

그림 5의 SEM사진에서 알 수 있는 바와 같이 도레이사의 T300과 T800은 표면에 주름이 있는 것으로 보아 습식 방식으로 제조한 전구체를 사용하였다는 것을 알 수 있으며, 반면에 T1000은 건습식 방식으로 얻은 전구체로부터 제조한 탄소섬유와 동일한 표면구조를 가지는 것으로 보아서 건습식 방식으로 제조한 전구체를 사용한 것으로 짐작된다. 또 한 가지 분명히 관찰할 수 있는 것은 T300 보다 T800이나 T1000의 경우가 훨씬 가늘다는 것이다.



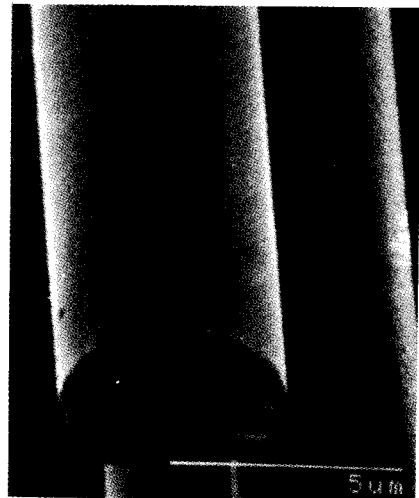
(A) T300



(B) T800



(C) T1000



(D)

그림 5. Toray사의 탄소섬유(A, B, C)와 건습식 방식으로 얻은 전구체로 만든 탄소섬유(D)의 SEM관찰사진.

4. 맺는 말

PAN계 탄소섬유의 물성은 사용한 전구체에 달려 있다고 해도 과언이 아니다. 따라서, 전구체의 제조에 관한 것은 거의 know-how로 되어 있어 문헌으로 접하기가 어렵다. 특히, 고강신도의 고성능 탄소섬유용 전구체는 분자단위의 결점으로부터 섬유제조 단계에서의 미세한 결점도 허용되지 않는 완벽성을 요구하고 있다. 중합 및 방사과정 등에서 사용하는 물에 존재하는 이온조차도 매우 결정적인 인자인 것으로 알려져 있다. 최근 들어, 군수용, 우주항공용의 용도로서의 탄소섬유의 증가가 둔화되어 이와 관련된 연구 열의도 상당히 줄어든 것으로 생각되지만, 특수 분야에서는 앞으로 탄소섬유와 같은 고성능 섬유가 새롭게 나타날 가능성은 그다지 크지 않으므로 이의 물성을 향상시키려는 연구는 계속될 것이고, 이에 따라서 PAN계 전구체의 물성향상에 관한 연구도 지속적으로 이루어질 것으로 생각한다.

참 고 문 헌

1. H. Saruyama, 日本纖維學會誌, 49(5), 165 (1993).
2. S. Lin, *SAMPE J.*, 28(4), 9 (1992).
3. Snia Viscosa S. P. A., Br. Pat. 1, 177, 801 (1966).
4. BASF, Br. Pat. 1, 348, 420 (1970).
5. Bayer AG, Br. Pat. 1, 348, 420 (1970).
6. Toho Beslon Co., Jap. Pat. 31, 577 (1972).
7. Rhjne-Poulecnc, Fr. Pat. 1, 582, 917 (1968).
8. Toray Ind., Jap. Pat. 36, 430 and 36, 431 (1973).
9. Toyo Rayon Co., Jap. Pat. 3, 892 and 11, 248 (1961).
10. Courtaulds Ltd., Br. Pat. 830, 750 (1960).
11. L. V. Smirnova, *Khim Volokna*, 1, 70 (1970).
12. M. Lewin and E. M. Pearce, "Fiber Chemistry", "Handbook of Fiber Science and Technology", vol. IV, pp. 187, 1985.
13. Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Jap. Pat. 62-231, 026 (1987).
14. Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Jap. Pat. 62-231, 027 (1987).
15. Toray Ind., Jap. Pat. 59-168, 128 (1984).
16. Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Jap. Pat. 60-151, 317 (1985).
17. Asahi Chem. Ind., Jap. Pat. 61-119, 712 (1986).
18. Toray Ind., Jap. Pat. 58-214, 512 (1983).
19. Toray Ind., Jap. Pat. 58-214, 527 (1983).
20. Toray Ind., Jap. Pat. 58-214, 534 (1983).
21. T. Muller, *I. F. J.*, p. 46 (1988).
22. D. C. Gupta et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 265 (1989).
23. P. Bajai and M. Padmanaban, *Eur. Polym. J.*, 21(1), 93 (1985).
24. E. V. Thomson, *J. Polym. Sci., Part B*, 4, 361 (1966).
25. M. Heine, Ph.D Thesis, Univ. Karlsruhe, 1988.
26. Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Jap. Pat. 61-14, 206 (1986).
27. Asahi Chem. Ind., Jap. Pat. 61-138, 710 (1986).
28. Bayer A. G., German Pat. 3, 333, 146 (1985).
29. Allied Corp., Eur. Pat. 144, 793 (1985).
30. Toray Ind., Jap. Pat. 62-141, 112 (1987).
31. Asahi Chem. Ind., Jap. Pat. 61-34, 214 (1986).
32. Kuraray Co. Ltd., Jap. Pat. 62-28, 407 (1987).
33. Japan Exlan Co. Ltd., Fr. Pat. 2, 568, 273 (1986).
34. Nikkiso Co. Ltd., Br. Pat. 2, 161, 821 (1986).
35. 김병철 외, 한국섬유공학회지, 32(5), 502 (1995).