

# 탄소복합섬유 개발동향

채한기 · 이성호 · 구분철 · 박 민 · 김준경

## 1. 서론<sup>1-4</sup>

탄소섬유는 polyacrylonitrile(PAN)이나 피치(pitch)와 같은 전구체 섬유의 열분해로 제조되는 graphite 형태의 섬유로서 적어도 90% 이상의 탄소가 함유되어 있다.<sup>5</sup> Graphite는 탄소 동소체 중 하나로서 SP<sup>2</sup> 결합을 한 탄소원자들이 2차원의 육각 평면구조로 이루어져 있다.<sup>6</sup> Graphite 평면은 카본원자의 in-plane과 out-of plane 결합의 차이 때문에 이방성의 물성을 가진다. 탄성률(elastic modulus)은 평면 방향이 평면에 수직인 것보다 더 높은 탄성률 값을 나타내는데 이는 graphite 평면내의 탄소분자간 결합은 covalent 결합으로 이루어

져 있는 반면 graphite 평면간의 결합이  $\pi$ -전자에 의한 van der Waals 결합으로 이루어져 있기 때문이다. 또한, 이로 인해 graphite 평면들은 상호간에 용이하게 미끄러질 수 있다. 위와 같은 이방성으로 인해 graphite면이 섬유방향과 평행하게 정렬될 경우 섬유축 방향을 따라 높은 인장 탄성률(tensile modulus)과 전기전도도 및 열전도도를 나타내게 된다.<sup>7</sup> 열분해 과정에서 용융되지 않고 탄소 잔류물을 남기는 고분자 물질의 경우 일반적으로 탄소섬유의 전구체용 후보물질로 고려된다.<sup>8</sup> 탄소섬유의 개발 역사를 살펴보면,<sup>9</sup> 최초의 탄소섬유는 셀룰로오스 전구체로부터 생산되었는데 이는 미국의 T. Edison과 영국의 J. W. Swan이 전구의 필라멘트로 사용하기 위함이었다.<sup>10</sup> 현대적 의미

채한기	이성호
1999 한양대학교 섬유고분자공학과(학사)	1996 중앙대학교 화공과(학사)
2001 한양대학교 섬유고분자공학과(석사)	1995~1999 (주)한화
2001~2003 한국과학기술연구원 재료연구부 고분자하이브리드센터 인턴연구원	2002 Louisiana State University(석사)
2008 Georgia Institute of Technology, 고분자공학과(박사)	2007 Clemson University(박사)
2008~현재 Georgia Institute of Technology, 고분자공학과 (Research Scientist)	2007~2008 Clemson University(Post-Doc)
2008~현재 Nano Engineered Materials Corporation, Vice President	2008~2009 LS전선, 책임연구원
	2009~현재 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소, 선임연구원

구분철	박 민	김준경
1992 서강대 화학과(학사)	1987 서울대학교 섬유공학과(학사)	1980 서울대학교 섬유공학과(학사)
1994 포항공과대학교 화학과(석사)	1989 서울대학교 섬유공학과(석사)	1982 서울대학교 섬유공학과(석사)
1994~2000 SK 케미칼, 연구원, 선임연구원	1994 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)	1982~1985 한국과학기술연구원, 연구원
2005 University of Massachusetts Lowell(박사)	1996~1997 University of Michigan, Research Fellow	1990 University of Michigan(박사)
2008 University of Massachusetts Amherst(Post-Doc)	1987~현재 한국과학기술연구원, 연구원, 선임연구원, 책임연구원	1991~현재 한국과학기술연구원, 선임연구원, 책임연구원
2009~현재 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소, 선임연구원		

채한기



이성호



구분철



박 민



김준경



### A Review of Carbon Nanotube-Reinforced Carbon Fibers

Georgia Institute of Technology (Han Gi Chae, School of Polymer, Textile & Fiber Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332)

한국과학기술연구원 복합소재기술연구소(Sungho Lee, Bon-Cheol Ku, Min Park, and Junkyoung Kim, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, 864-9, Dunsan-ri, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeolla-buk-do 565-902, Korea) e-mail: jkkim@kist.re.kr

에서 탄소섬유는 1950년대 말과 1960년대 초에 영국의 W. Watt, 일본의 A. Shindo 그리고 미국의 R. Bacon에 의하여 개발되었다.<sup>11-13</sup> 비록 초기에는 셀룰로오스가 탄소섬유 전구체로 사용되었지만 현재는 PAN이 탄소섬유의 주 전구체로서 사용되고 있으며(전체 시장의 90% 이상) 석유계의 pitch 또한 전구체로 사용되고 있다. 탄소섬유는 또한 고온하에서 분해된 기체상의 탄화수소에 의해서도 생성되는데 이것은 기상성장 탄소나노섬유(vapor grown carbon nanofiber, VGCNF)로 알려져 있다.<sup>14</sup>

### 1.1 PAN계 탄소섬유

PAN은 애초에는 의류용 섬유로 1940년대에 듀폰에서 개발되었다.<sup>15</sup> PAN은 특유의 열적안정성으로 인해 상업적으로 중요한 고분자가 되었으며 이후 PAN섬유 열처리에 대한 연구가 활발히 진행되면서 탄소섬유 전구체로 상업화되어 왔다. PAN은 일반적으로 90% 이상의 acrylonitrile 단량체와 methyl acrylate, methyl methacrylate, methacrylic acid, vinylacetate, itaconic acid 그리고 sodium methallyl sulphonate같은 다양한 공단량체와 공중합을 통하여 합성되는데<sup>15</sup> 이때 분자량은 ~10,000에서부터 수백만 g/mol까지 넓은 영역의 값을 가진다. 용액방사, gel 방사 그리고 용융방사와 같은 다양한 섬유방사 기술들이 PAN에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>16</sup> 또한, gel 방사를 통하여 섬유 전체에 걸쳐 미세기공(micro-void)이 적은 고연신섬유를 제조할 수 있다고 알려져 있다. 용융방사의 경우에는 고분자의 용점이 분해온도보다 높기 때문에 가소제와 함께 전처리를 해야지만 방사가 가능하다. 이와같이 다양한 방법으로 제조된 PAN 전구체 섬유는 안정화(200~300 °C, 산화조건), 탄화(불활성의 조건하에서 1,700 °C 이하)<sup>17</sup> 그리고 흑연화(2,000~3,000 °C, 불활성 조건하에서)와 같은 열처리 과정을 거치게 된다. 안정화 열처리 공정 중에 허용된 범위에서 수축과 팽창을 조절하여 분자의 비배향성(disorientation)을 최소화하는 것은 고장력, 고탄성 탄소섬유를 제조하는데 필수 요소로 알려져 있다. 안정화 공정을 통하여 전구체 고분자는 사다리 구조의 고분자화가 이루어지며 이 구조는 고온 열처리(탄화)에 대하여 열적으로 안정하다. 안정화 다음의 불활성 조건하에서의 탄화는 분자간 반응이 일어나서 사다리 고분자 사이에 가교가 이루어진다. 탄화 후의 전체적인 탄화율은 약 50~60%이다. 불활성 조건하에서 추가적 열처리인 흑연화(graphitization, > 2,000 °C)를 통하여 더욱 정렬된 흑연 구조가 생성되어 고탄성률의 섬유가 제조된다.<sup>5</sup>

### 1.2 Pitch계 탄소섬유

Pitch계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유와 달리 석유 또는 석탄 pitch로부터 전구체를 얻어 생산되는 섬유이다. PAN 고분자와는 달리 pitch의 구조자체가 탄소섬유의 구조인 graphite와 유사하므로 생산 시 에너지 소비가 적은 장점이 있다. 즉, PAN계 탄소섬유 제조공정과 비교하여 보다 낮은 탄화온도와 짧은 탄화시간으로도 원하는 물성을 가진 탄소섬유의 제조가 가능하다. 또한, pitch 프리커서 섬유는 불순물인 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, 그리고 다른 카본물질의 비율이 PAN 섬유에 비하여 낮아 탄화공정 후 높은 탄소섬유의 수율을 얻을 수 있다. Pitch 섬유의 경우 단위 질량 프리커서 섬유당 생산되는 탄소섬유의 질량은 75% 정도인 반면에 PAN 섬유의 경우는 50~60% 정도를 낮은 수율을 얻는 것으로 알려져 있다.<sup>18</sup>

Isotropic(동방성)과 mesophase의 두 가지 pitch는 각각 저탄성률(100 GPa)과 고탄성률(900 GPa 이상)의 탄소섬유를 제조하는데 사용된다. Pitch계 탄소섬유는 흑연 단결정(~1,050 GPa)에 근접한

탄성률(965 GPa, K-1100<sup>TM</sup>, Cytec Co., USA)을 구현할 수 있다. 이는 PAN계 탄소섬유로부터 얻을 수 있는 가장 높은 탄성률(588 GPa, M60, Toray, Co., Japan)보다 상당히 높다. 하지만, pitch계 탄소섬유의 인장강도는 PAN을 기반으로 가지는 탄소섬유에 비해 매우 낮다. 또한, pitch계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유에 비하여 전기적 열적 특성에서 우수하다. Pitch계 탄소섬유는 pitch 전구체 섬유의 용융방사, 안정화(산화), 탄화 및 흑연화 등의 일련의 공정을 통하여 제조된다. 등방성 pitch는 40 °C와 120 °C 사이에서 연화점(softening point)을 가진다.<sup>19</sup> Mesophase pitch는 연화점이 300 °C 부근인 탄소질 pitch로 알려져 있는 디스크상의 방향족 분자들로 구성된 액정 상태인데 이들의 분자량은 일반적으로 150~1,000 g/mol이며, 평균 분자량은 450 g/mol이다. Mesophase pitch의 방사는 일반적으로 약 350 °C에서 진행되며 pitch계 탄소섬유의 직경은 약 10 μm 정도 되는 것으로 알려져 있다. PAN섬유와 마찬가지로 pitch계 전구체 섬유도 약 200~300 °C 정도에서 안정화 과정을 거치며 안정화 공정 이후 탄소섬유의 물성을 결정하는데 가장 중요한 인자로 알려져 있다.

## 2. PAN계 탄소섬유 연구 동향

### 2.1 PAN 탄소섬유 물성

PAN계 및 pitch계 탄소섬유의 기계적, 물리적 성질을 표 1에 나타내었다. 고탄성률 섬유는 pitch와 PAN 모두로부터 제조가 가능하지만 대개 이들 고탄성률 섬유는 상대적으로 낮은 압축강도 및 인장강도

표 1. Properties of Various High-performance PAN and Pitch Based Carbon Fibers<sup>4</sup>

Fiber	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Strain to Failure (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal Conductivity (W/mK)	Electrical Conductivity (S/m)
Hexcel Magnamite <sup>TM</sup> PAN-based						
AS4	4.27	228	1.87	1.79	-	6.5×10 <sup>4</sup>
AS4C	4.34	231	1.88	1.78	-	-
IM4	4.79	276	1.74	1.78	-	-
IM8	5.58	304	1.84	1.79	-	-
PV42/850	5.76	292	1.97	1.79	-	-
Cytec Thorne <sup>TM</sup> PAN-based						
T300	3.75	231	1.4	1.76	8	5.56×10 <sup>4</sup>
T650/35	4.28	255	1.7	1.77	14	6.67×10 <sup>4</sup>
Toray Torayca <sup>TM</sup> PAN-based						
T300	3.53	230	1.5	1.76	-	-
T700SC	4.90	230	2.1	1.80	-	-
T1000GB	6.37	294	2.2	1.80	-	-
M35JB	4.70	343	1.4	1.75	-	-
M50JB	4.12	475	0.9	1.88	-	-
M55J	4.02	540	0.8	1.91	-	-
M60JB	3.82	588	0.7	1.93	-	-
M30SC	5.49	294	1.9	1.73	-	-
Cytec Thorne <sup>TM</sup> pitch-based						
P-25	1.38	159	0.9	1.90	22	7.69×10 <sup>4</sup>
P-55S	1.90	379	0.5	1.90	120	1.18×10 <sup>5</sup>
P-100S	2.41	758	0.3	2.16	520	4.00×10 <sup>5</sup>
P-120S	2.41	827	0.3	2.17	640	4.55×10 <sup>5</sup>
K-800X	2.34	896	-	2.20	900-1,000	6.67×10 <sup>5</sup> -8.33×10 <sup>5</sup>
K-1100	3.10	965	-	2.20	900-1,100	7.69×10 <sup>5</sup> -9.09×10 <sup>5</sup>

를 갖는다.<sup>12,20-22</sup> 따라서, 인장강도와 탄성률을 동시에 향상시키는 기술개발이 강하게 요청되고 있다. 흑연의 이론적 탄성률은 1,050 GPa 이고 탄소-탄소 결합력을 고려한 인장강도의 최대값은 약 100 GPa 정도로 추정된다. 한편, 현재까지 보고된 가장 높은 인장강도를 갖는 섬유상 탄소소재는 약 20 GPa의 인장강도의 흑연 휘스커(graphite whiskers)이다.<sup>23</sup> 하지만, 상업적으로 생산되고 있는 PAN계 탄소섬유의 가장 큰 인장강도의 값은 7 GPa에도 미치지 못하는 것으로 알려져 있다. 현재 탄소섬유기술은 성숙기에 접어든 것으로 보이며 탄소섬유의 강도를 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 다음 장에서는 차세대 탄소섬유를 위해 최근 개발되고 있는 기술에 대해 기술한다.

## 2.2 PAN계 탄소섬유내에 함침된 탄소나노튜브의 효과<sup>24</sup>

탄소나노튜브는 비교적 최근에 발견된 도관 형태의 탄소나노구조로 single-wall (SWNT), double-wall (DWNT), few-wall (FWNT), and multi-wall (MWNT) 탄소나노튜브로 나뉘어 진다. 주요 합성법으로 arc-discharge, laser ablation, gas-phase catalytic growth from carbon monoxide (HiPCO), 그리고 chemical vapor deposition (CVD) 등의 방법이 이용되고 있다. 탄소나노튜브는 우수한 전기 및 열전도성과 같은 기능성과 매우 우수한 기계적 강도로 인하여 기능성 충전제로서 뿐만 아니라 향후 고강도 보강재료의 활용가능성이 크기 때문에 탄소나노튜브 기반 복합재료의 연구가 전세계적으로 매우 활발히 진행되고 있다. **표 2**에는 고성능 섬유 대비 다양한 탄소나노튜브의 물성이 나타나 있으며 고성능 섬유의 물성과 비교가 가능하다. 이러한 물성들을 비교해 볼 때 탄소나노튜브를 이용하여 고기능성 복합재를 제조할 수 있는 가능성이 크다는 것을 알 수 있다.

고분자복합재의 영역에서도 탄소나노튜브를 이용하여 다양한 고분자/탄소나노튜브 복합재를 제조하려는 연구는 널리 이루어지고 있다. 그중 PAN 고분자는 탄소나노튜브와 좋은 상호작용을 보여주고 있는 것으로 알려져 있으며, S. Kumar 등은 다양한 탄소나노튜브가 PAN/탄소나노튜브 복합섬유에 미치는 영향을 연구하였다.<sup>24</sup> 이 연구에서 복합섬유는 일반적인 기적 용액방사법(dry-jet wet-spinning)을 사용하여 제조되었으며, PAN 섬유와 PAN/탄소나노튜브 복합섬유의 기계적 특성과 구조분석 결과는 **표 3**에 나타나 있다. 표로부터 모든 복합섬유의 물성은 탄소나노튜브를 포함하지 않은 PAN 섬유의 물성보다 우수한 것을 알 수 있다. SWNT를 함유한 섬유는 가장 높은 탄성률의 증가와 열수축의 감소를 보여준 반면 MWNT를 함유한 섬유

**표 2.** Typical Properties of CNTs, Vapor Grown Carbon Nanofiber (VGCNF) and Commercial High-performance Fibers

	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Electrical Conductivity (S/m)	Typical Diameter
SWNT	23-63	640	5.8	1.3-1.5	~10 <sup>6</sup>	1 nm
DWNT		-	28	1.5		~5 nm
FW/MWNT		1060	-	1.8-2.0		~20 nm
VGCNF		3-20	50-775	-		1.9-2.1
Carbon fiber	4-7	150-950	0.5-2.5	1.7-2.2	5.5×10 <sup>4</sup> ~9×10 <sup>5</sup>	5-15 μm
Zylon™	5.8	270	2.5	1.56	<10 <sup>-13</sup>	
Spectra™	3.1	105	2.5	0.97		
Kevlar 49™	3.6-4.1	130	2.8	1.44		

\*Zylon™: Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole), Spectra™: Ultra high molecular weight polyethylene, Kevlar™: Poly(*p*-phenylene terephthalamide).

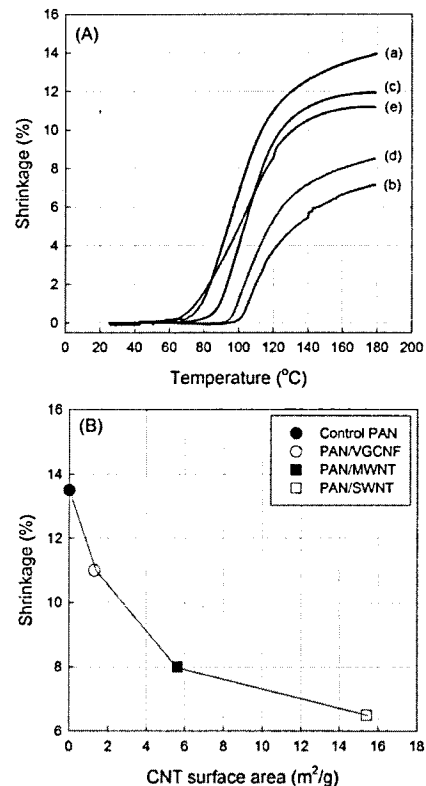
는 인장강도, 파단신율과 toughness가 가장 크게 증가하였다. 일반적인 복합재료(탄소섬유 및 유리섬유 보강 복합재료)는 탄성률과 강도의 증가를 보이는 한편 파단신율이나 toughness는 감소하는 것으로 알려져 있다. 하지만, 이 연구를 통하여 탄소나노튜브를 포함하고 있는 복합섬유는 모든 기계적 물성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

SWNT를 함유하는 섬유는 열수축거동에서 가장 높은 향상을 보여 주었으며 MWNT, VGCNF, DWNT를 함유하는 복합섬유의 순으로 열수축거동의 향상을 나타냈다(**그림 1**). 연신된 PAN 섬유는 유리전이 온도 이상에서 무정형 영역의 이완으로 인해 수축거동을 보이게 된다.

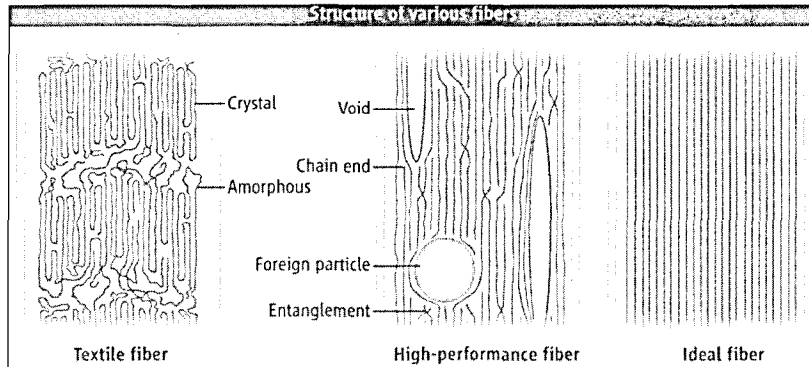
**표 3.** Structural Parameters and Properties of Control PAN and PAN/CNT (95/5) Composite fibers<sup>24</sup>

	Control PAN	PAN/SWNT	PAN/DWNT	PAN/MWNT	PAN/VGCNF
Modulus(GPa)	7.8±0.3	13.6±0.5	9.7±0.5	10.8±0.4	10.6±0.2
Strength(MPa)	244±12	335±9	316±15	412±23	335±13
Strain to Failure(%)	5.5±0.5	9.4±0.3	9.1±0.7	11.4±1.2	6.7±0.3
Work of Rupture(MPa)	8.5±1.3	20.4±0.8	17.8±1.7	28.3±3.3	14.0±1.0
Shrinkage(%, at 160 °C)	13.5	6.5	11.5	8.0	11.0
T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	100	109	105	103	103
l <sub>PAN</sub>	0.52	0.62	0.53	0.60	0.57
l <sub>CNT</sub>	-	0.98	0.88	0.91	0.91
Crystal Size (nm)	3.7	5.0	4.1	5.0	4.4
Crystallinity (%)	58	54	57	55	55

<sup>a</sup>Tan δ peak temperature, l<sub>PAN</sub> and l<sub>CNT</sub> are PAN and CNT orientation factors, respectively.



**그림 1.** (A) Shrinkage behavior of various PAN/CNT (95/5) composite fibers: (a) control PAN, (b) PAN/SWNT, (c) PAN/DWNT, (d) PAN/MWNT, and (e) PAN/VGCNF. (B) Shrinkage as a function of interfacial area between PAN and CNT in various composite fibers.<sup>23</sup>



**그림 2.** Schematic structures of various fibers. With decreasing disorder and defect density, the fiber strength increases(left to right). (Left) Typical commodity textile fiber contains amorphous and crystalline regions as well as voids and foreign particles; tensile strength, ~0.5 GPa. (Middle) High-performance polymer fibers contain chain ends, entanglements, voids, and defects; tensile strength, ~5 GPa. The structure of currently produced carbon nanotube fibers resembles this structure. In addition, carbon nanotube fibers often contain foreign particles in the form of catalysts. (Right) On the basis of predicted strain to failure,<sup>29</sup> ideal carbon nanotube fibers without defects or entanglements will have a specific tensile strength of 70 N/tex; for a single-wall carbon nanotube fiber a diameter of 2 nm, this would translate to a tensile strength of 70 GPa.<sup>27</sup>

하지만 탄소나노튜브 복합섬유의 경우에는 고분자와 나노튜브의 상호작용으로 인해 열수축 성능이 향상되었다. 이러한 열수축 성능은 탄소 섬유 제조과정에서 PAN 고분자의 배향도를 유지할 수 있는 중요한 인자로 고려될 수 있다. 섬유 구조분석 결과 모든 종류의 탄소나노튜브 복합섬유에서 고분자 배향이 향상되었는데 특히, SWNT인 경우 배향이 가장 향상되었다. 일반적으로 높은 배향도를 가진 섬유는 열수축이 크고 배향되지 않은 섬유에서는 엔트로피 수축이 일어나지 않는다. 탄소나노튜브를 포함하는 PAN섬유가 탄소나노튜브를 포함하지 않는 PAN 섬유보다 더 높은 배향을 보여주고 있는 것을 고려할 때 PAN 고분자와 탄소나노튜브간의 상호작용이 상당히 강하다는 것을 추정할 수 있다.

상술한 바와 같이 인장 물성과 동적 기계적 물성의<sup>24</sup> 향상과 열수축의 감소는 탄소나노튜브와 PAN 간의 상호작용으로 인한 것으로 볼 수 있다. 이러한 상호작용은 탄소나노튜브의 종류에 따라 변화할 수 있으며 물성향상의 측면에서 이를 고려해 보면 낮은 신율에서의 물성(탄성률과 열수축)은 PAN/SWNT에서 가장 향상된 반면에 높은 신율에서의 물성(인장강도, 파단신율, toughness)에서는 PAN/MWNT에서 가장 향상되었다. 일반적으로 탄소나노튜브의 합성과정에서 MWNT는 SWNT보다 더 긴 길이로 합성이 가능하며 복합섬유에서의 높은 신율은 결과적으로 SWNT보다 긴 MWNT가 효과적인 것을 알 수 있었고 낮은 신율에서의 물성향상은 PAN/탄소나노튜브 계면의 면적에 의존하는 고분자와 탄소나노튜브의 상호작용에 의해 주로 결정된다는 것을 알 수 있었다. 계면의 면적에 따른 수축거동을 그림 1에서 확인할 수 있는데 계면적이 넓어질수록(작은 직경의 탄소나노튜브) 보다 효과적인 상호작용이 이루어지는 것을 확연히 보여준다. 상호작용의 강도는 나노튜브내의 곡률(curvature)의 정도에도 영향을 받게 되는데, 그 이유는 이웃하고 있는 conjugated 탄소원자들 사이의 피라미드화(pyramidalization)로부터 생성되는 높은 비평면 응력과 이웃하고 있는 쌍의 conjugated 탄소원자들 사이의  $\pi$ -오비탈 비균일배열(misalignment) 때문이다.<sup>25,26</sup> 이러한 이유로 작은 직경의 튜브가 큰 직경의 튜브에 비해 상호작용이 보다 강하여 상호작용의 강도는 DWNT와 MWNT보다 SWNT에서 더 두드러지게 나타난다.

### 2.3 Gel Spinning된 PAN/CNT 섬유<sup>27,28</sup>

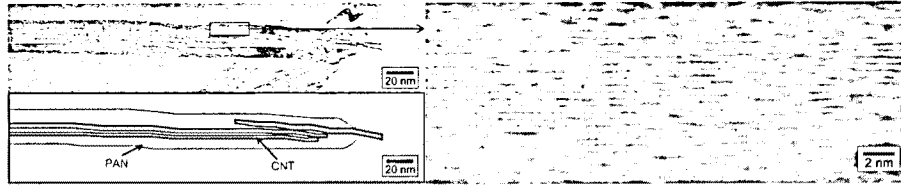
고성능 고분자 섬유를 얻기 위해서는 고분자 합성 및 섬유가공 공

**표 4.** Gel and Solution Spinning Conditions, and Typical Properties of Resulting PAN Precursor Fibers

	Gel 방사	용액 방사
PAN Molecular Weight(g/mole)	>250,000	~100,000
Processing	Gelation	Coagulation
Draw Ratio	~50	~10
Tensile Strength(GPa)	~1.0	~0.5
Tensile Modulus(GPa)	~25	~10
Crystallinity(%)	~70	~50
Molecular Orientation	~0.9	~0.6

정의 혁신이 중요하다는 것은 주지의 사실이다. 현재의 고분자 섬유는 대부분 그림 2(왼쪽)에서 보여지듯이 배향이 낮은 미세구조를 가진다. Kevlar<sup>TM</sup> 그리고 Spectra<sup>TM</sup>와 같은 일부 고성능 섬유는 고배향의 결정성 구조를 나타낸다(그림 2의 중간). 이러한 섬유는 각각 액정단계의 용액 또는 gel 방사 기술을 사용하여 제조될 수 있다.

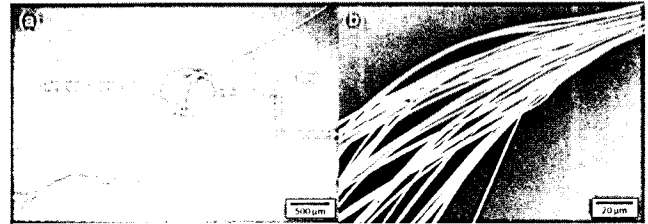
Gel 방사는 ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) 섬유의 방사에 사용되었다. 유사하게 poly(vinyl alcohol) (PVA) 또한 gel 방사를 사용하여 방사가 가능한 것으로 알려져 있다. Gel 방사의 장점은 매우 높은 분자배향성과 섬유 내의 미세기공을 최소화할 수 있다는 점이다. PAN 섬유도 gel 방사로 섬유를 제조할 수 있는 것으로 알려져 있으나 UHMWPE나 PVA만큼 활발한 연구는 이루어지지 않았다. 하지만, 탄소섬유의 물성은 전구체 섬유의 물성에 크게 영향을 받는데 이는 전구체 섬유의 높은 고분자 배향도가 탄화 후 흑연 구조의 높은 배향도를 유지할 수 있는 중요한 인자이기 때문이다. 또한, 섬유의 인장강도는 섬유내의 구조적인 결함(미세기공, 외부입자, 고분자 말단, 꼬임 등)이 가장 큰 영향을 미치는데 이러한 결함들은 전구체 섬유의 제조시 생성되는 것이므로 전구체 섬유의 물성이 탄소섬유의 물성을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 따라서, gel 방사기술은 최적의 전구체를 얻기 위한 가장 중요한 공정 기술이라고 할 수 있다. 현재 상업적인 탄소섬유는 용액방사를 통하여 얻어진 전구체로부터 제조되고 있다. 용액방사 공정을 이용하여 제조된 PAN과 gel 방사된 PAN의 구조 및 성질을 비교한 결과를 표 4에 나타내었는데 gel 방사된 PAN이 용액방사 PAN보다 탄성률, 인장강도 그리고 분자 배향성이 높음을 보여준다.



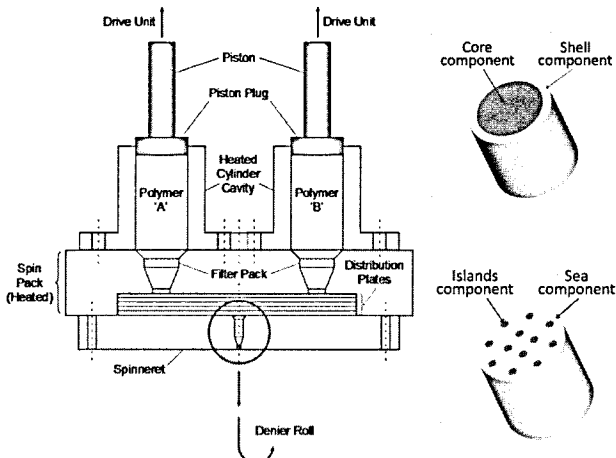
**그림 3.** High resolution transmission electron micrographs of gel spun PAN/CNT composite. Figure on the left shows image (and schematic) of a fibril containing oriented nanotubes covered with polymer. Figure on the right shows individual PAN molecules exhibiting high degree of order. These highly ordered PAN molecules, a result of the presence of carbon nanotubes produce graphitic structure at rather low carbonization temperature (1,100 °C) where PAN alone is not known to graphitize.<sup>28</sup>

**표 5.** Mechanical Properties of the Gel Spun PAN and PAN/CNT Fibers at Draw Ratio of 51

	Control PAN	PAN/CNT (0.5 wt% CNT)	PAN/CNT (1 wt% CNT)
Diameter(μm)	20.8±0.2	19.6±0.3	18.7±0.2
Tensile Modulus(GPa)	22.1±1.2	25.5±0.8	28.7±2.7
Tensile Strength(GPa)	0.80±0.18	1.06±0.14	1.07±0.14
Strain to Failure(%)	7.4±0.8	7.2±0.6	6.8±0.8
Work of Rupture(MPa)	35±9	41±8	39±8



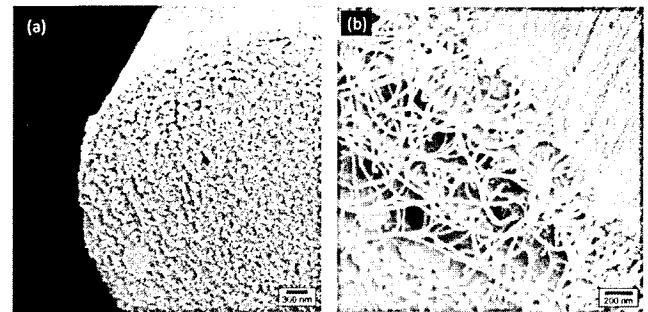
**그림 5.** SEM micrographs of gel-spun bi-component fiber. (a) low magnification image showing separation of islands fibers(PAN/CNT, 99/1) from islands-in-a-sea fiber after removing sea component (PMMA), and (b) high magnification image of circled region from left image showing separation of individual island fibers.<sup>30</sup>



**그림 4.** Schematics of bi-component spinning setup (left), core-shell (right top) and islands-in-a-sea (right bottom) geometry bi-component fibers.<sup>30</sup>

Gel 방사기술을 이용한 PAN/탄소나노튜브 복합섬유의 제조결과를 살펴보면<sup>28</sup> wide angle X-ray diffraction (WAXD)을 사용한 구조분석에서 gel 방사된 섬유가 용액방사 섬유와 비교해서 높은 결정성, 더 큰 결정크기와 결정의 밀도가 더 높은 것을 알 수 있었다. 고해상도 투과현미경(HR-TEM)을 이용하여 PAN/탄소나노튜브(1 wt% 탄소나노튜브) 복합섬유를 관찰한 결과 고배향된 탄소나노튜브가 PAN 고분자에 의해 덮여있는 것을 볼 수 있었다(그림 3). 또한 매우 배향이 잘 된 고결정성의 PAN 결정이 관찰되었으며 결정의 두께는 10 nm 이상으로 이는 PAN과 CNT 사이에 상호작용이 좋다는 것을 나타낸다.

Gel 방사된 섬유의 인장특성을 표 5에 나타내었다. 1 wt%의 탄소나노튜브의 첨가에 의하여 섬유의 탄성률이 6.6 GPa 정도 향상(22.1 GPa에서 28.7 GPa) 되었으며 복합섬유의 이론적인 탄성률을 계산하기 위해 CNT의 배향도를 고려해 볼 때, 이론적으로 예측된 탄성률 값보다 실험적인 탄성률 값이 더 높음을 알 수 있었다. 이것은 탄소나노튜브 혼합에 의한 보강효과 외에 탄소나노튜브 혼합에 의한 PAN 고분자의 물성변화가 있었다는 것을 보여주는 결과이다. 그림 3에서 보



**그림 6.** Scanning electron micrographs of carbonized (a) PAN and (b) PAN/CNT (99/1). The fibrils in (b) are carbon nanotubes covered with graphitized PAN. These fibrils act as reinforcing entities in the carbon fiber.<sup>31</sup>

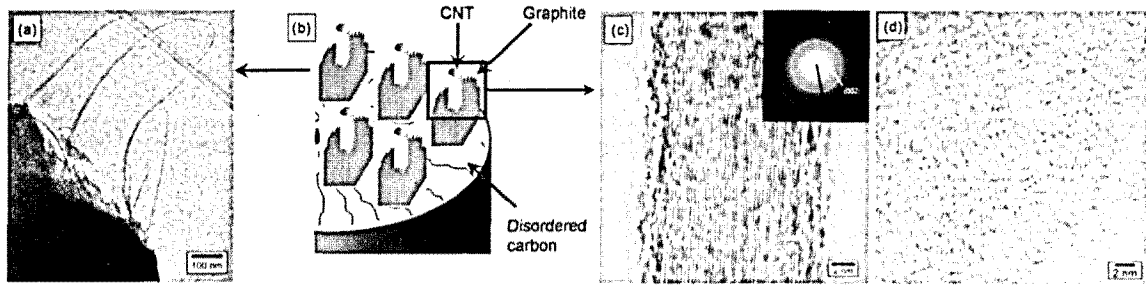
여진 바와 같이, 탄소나노튜브 부근의 PAN 결정영역이 높게 배향되었고 이로 인해 이론적인 예측보다 높은 보강효과를 나타낸 것으로 추정된다.

#### 2.4 이성분 Gel 방사로 얻어진 PAN/CNT섬유<sup>30</sup>

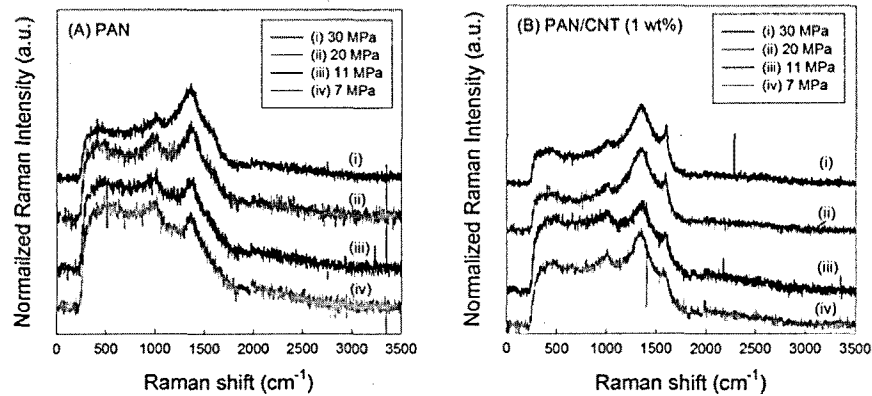
이전 장에서 언급한 바와 같이 탄소섬유의 인장강도는 섬유의 구조적인 결함으로 결정되며 이 때문에 섬유의 단면적에 의존한다. 따라서, 섬유단면의 결함 구조를 가능한 줄이기 위하여 섬유의 직경을 줄이는 것이 가장 큰 관건이다. 그러나, 일반적인 방사방법을 통해서서는 매우 가는 전구체 섬유를 제조하기가 쉽지 않으며 이로 인해 작은 직경의 탄소섬유(5 μm 이하)를 만드는 것은 매우 힘든 일이다. 현재까지 상업적으로 생산되는 가장 작은 탄소섬유의 직경은 약 5 μm이다.

이성분 방사 방법은 아주 가는 전구체 섬유(2 μm 이하)를 제조하는데 있어서 새로운 방법이며 결과적으로 1 μm이하의 탄소섬유를 제조할 수 있다.<sup>30</sup> 그림 4에서는 두 가지 성분을 이용한 방사기의 모식도와 현재의 기술로 얻을 수 있는 다양한 섬유의 형태를 보여주고 있다.

이성분 방사법과 gel 방사법 그리고 탄소나노튜브를 포함하는 방법이 고강도 프리커서 섬유를 얻기 위해 사용되고 있다. 그림 5는 해



**그림 7.** High resolution transmission electron micrographs and schematic representation(a–c) of carbonized PAN/CNT(99/1). For comparison, micrograph of carbonized PAN is also given (d). Figures (c) shows the presence of graphitic structure in the PAN/CNT based carbon fiber. Figure (d) shows that under these carbonization conditions the graphitic structure is not developed in PAN fiber.<sup>31</sup>



**그림 8.** Raman spectra for the carbonized (A) PAN and (B) PAN/CNT (1 wt% CNT) fibers as a function of applied stress during stabilization and carbonization. Graphitic peak is observed in PAN/CNT fibers at about 1580  $\text{cm}^{-1}$  (Figure B), however under comparable carbonization conditions, graphitic peak is not observed in PAN (Figure A). The intensity of graphitic peak in (B) increases with increased applied stress during carbonization, showing importance of stress during carbonization.<sup>31</sup>

도사(islands-in-a-sea)의 해(sea) 성분을 제거한 상태의 SEM 이미지를 보여주고 있다.

### 2.5 PAN계 탄소섬유 안정화/탄화

Gel 방사된 섬유는 일정한 조건하에 공기 중에서 안정화하고 아르곤 조건하에서 탄화시켰다(탄화온도 1,100  $^{\circ}\text{C}$ ). PAN/탄소나노튜브 복합섬유는 탄화 후에도 탄소나노튜브와 탄화된 PAN 고분자의 나노섬유구조(직경 20~30 nm)를 확인할 수 있다(그림 6).

고배율의 투과전자현미경 사진에서 확인할 수 있듯이 이러한 나노섬유구조는 탄소나노튜브와 그 주위에 흑연화된 탄소구조로 이루어져 있다(그림 7(a)~(c)). 그 외의 영역은 무정형 탄화구조(turbostratic graphite)라고 불리는 결정화되지 않은 탄화구조로 이루어져 있는 것으로 밝혀졌다. 탄소나노튜브를 포함하지 않는 탄소섬유의 경우 흑연화된 구조를 발견할 수 없었고 대부분 무정형 탄화구조가 생성되는 것으로 관찰되었다(그림 7(d)).

탄화된 PAN 섬유의 라만 분석 결과 탄소의 결합구조에서 보여지는 disorder 밴드가 1300  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며 안정화와 탄화가 진행되는 동안 섬유에 가해진 응력이 증가할 때 흑연의 G-band가 1580  $\text{cm}^{-1}$ 에서 보이기 시작한다(그림 8(A)). 반면, 탄화된 PAN/탄소나노튜브 복합섬유는 안정화 및 탄화가 낮은 응력에서 진행되더라도 G-band 피크를 보였다(그림 8(B)). 이러한 G band의 강도는 응력이 증가함에 따라 증가한다는 사실을 통하여 응력에 의한 흑연화가 진행되었음을 확인할 수 있다. 라만 분석 결과는 HR-TEM 결과와 일치하며 탄화된 PAN 섬유의 경우에 비하여 탄화된 PAN/탄소나노튜브 복합섬유

의 경우 흑연구조가 더욱 잘 발달되었음을 보여주었다. PAN계 섬유는 보통 1,300~1,700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 탄화하고 일반적으로 이 온도범위에서는 흑연구조가 생성되지 않으며 흑연구조를 발달시키기 위해서는 보통 2,500~3,000  $^{\circ}\text{C}$ 에서 흑연화 공정을 거치게 된다. 이 연구를 통하여 PAN/탄소나노튜브의 흑연구조의 발달은 비교적 저온(1,100  $^{\circ}\text{C}$ )에서 이루어지고 이것은 탄소나노튜브가 PAN 안정화에 영향을 줄 뿐 아니라 비교적 낮은 탄화온도에서도 더 많은 흑연구조의 생성을 유도하는 것을 알 수 있다. 따라서, PAN/탄소나노튜브 복합섬유는 현재의 PAN계 탄소섬유보다 훨씬 더 높은 탄성률과 인장강도를 갖는 차세대 탄소섬유용 전구체를 대표한다고 할 수 있을 것이다.

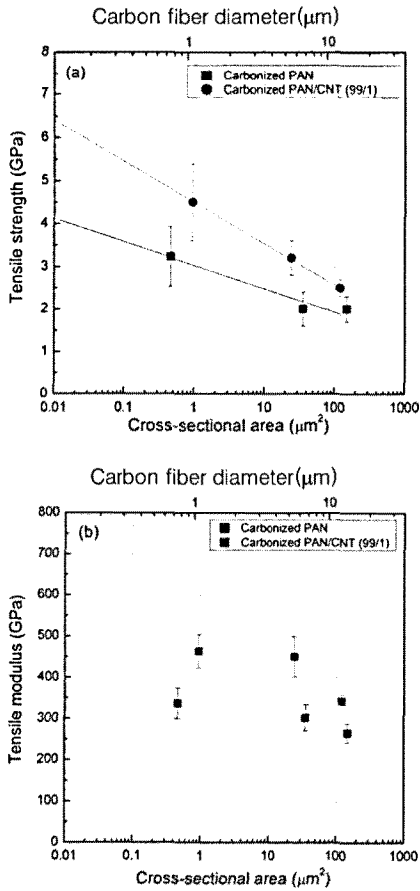
표 6에 다양한 탄소섬유의 인장물성을 나열했고 비교를 위해 시판중인 T300 (Toray, Japan)의 인장물성을 같은 조건하에서 테스트한 결과를 나타내었다. T300은 보통 1,300~1,400  $^{\circ}\text{C}$  사이에서 탄화하는 것으로 알려져 있는데 반해 현재 연구 중인 섬유는 1,100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 탄화한다.

표 6의 수치를 보면 작은 직경의 PAN, PAN/탄소나노튜브 전구체를 이용해서 제조한 탄소섬유가 보다 고온에서 탄화한 T300에 비하여 탄성률이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 또한, 상이한 단면적의 PAN, PAN/탄소나노튜브계 탄소섬유의 물리적 강도를 그림 9(a)에 나타냈는데 이 그림으로부터 두 가지 측면을 유추할 수 있다. 첫째, 단면적을 고려하면 전구체 섬유에 1 wt%의 탄소나노튜브를 함유한 PAN/탄소나노튜브계 탄소섬유의 물리적 강도는 PAN계 탄소섬유에 비해 30~60% 더 높다는 것과 둘째, 단면적이 감소함에 따라 인

**표 6.** Tensile Properties of Carbonized Islands and Large Diameter PAN and PAN/CNT (1 wt%) Fibers<sup>30</sup>

		Diameter (μm)	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Strain to Failure (%)
Islands	PAN	0.8	3.2±0.7	337±38	0.85±0.13
	PAN/CNT	1.1	4.5±0.9	463±41	0.96±0.23
Large-1 <sup>a</sup>	PAN	6.7	2.0±0.4	302±32	0.68±0.04
	PAN/CNT	5.6	3.2±0.4	450±49	0.72±0.05
Large-2 <sup>b</sup>	PAN	13.8	2.0±0.2	265±23	0.63±0.08
	PAN/CNT	12.4	2.5±0.2	342±16	0.75±0.04
Torayca™ T300 <sup>c</sup>	Reported	7	3.5	230	1.5
	Tested		4.0±0.4	204±5	1.83±0.17

<sup>a</sup>Precursor fiber diameter ~2 μm, <sup>b</sup>Precursor fiber diameter ~20 μm. <sup>c</sup>Commercial carbon fiber from Toray, Co. (Japan) –carbonization temperature is known to be in the range of 1,300~1,400 °C.



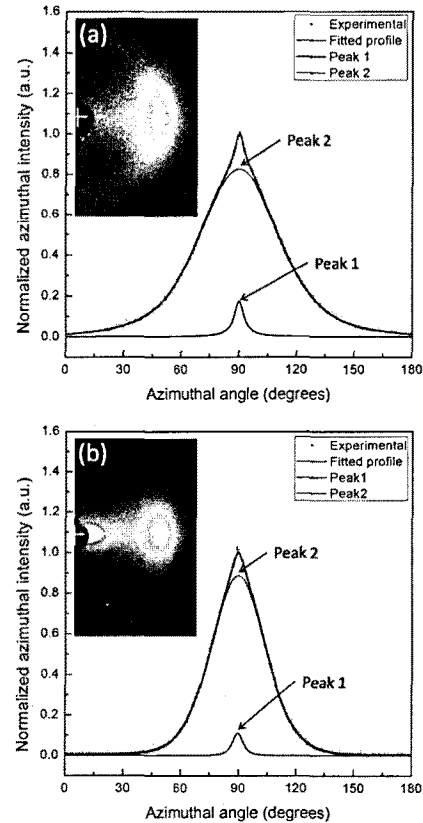
**그림 9.** (a) Tensile strength and (b) tensile modulus of the carbonized PAN and PAN/CNT (99/1) fibers as a function of cross-sectional area.<sup>30</sup>

장강도가 향상된다는 것이다. 그림 9(a)의 데이터 또한 탄소나노튜브의 강도 강화효율 또한 단면적 작은 경우 보다 좋은 것으로 나타났다 (강도 증가는 1.3, 1.2, 그리고 0.5 GPa의 증가가 1, 6, 12 μm의 섬유에서 각각 보여줌). Wang 등이<sup>32</sup> 위의 실험결과를 분석한 결과 PAN이 탄화 후에 60%의 중량 잔량(weight residue)이 있고 CNT는 전혀 무게 감소가 발생하지 않는다는 가정하에 섬유 직경 1, 6, 12 μm에서 67, 61, 28 GPa의 탄소나노튜브에 의한 강도 증가 효과가 있는 것으로 보고하였다. 이 수치들은 개개의 탄소나노튜브 또는 탄소나노

**표 7.** Structural Parameters of Carbonized Islands Fibers<sup>30</sup>

	Carbonized Islands PAN	Carbonized islands PAN/CNT	
		Peak 1	Peak 2
$f_{(002)}$	0.73	0.97	0.81
$Z^a$ (degrees)	37.3	6.3	32.9
$d$ -Spacing <sub>(002)</sub> (nm)	0.357	0.356	
$L_{(002)}^b$ (nm)	1.3	1.3	
$L_{(10)}^c$ (nm)	1.8	2.1	

<sup>a</sup>Full width at half maximum from azimuthal scans of (002) plane. <sup>b</sup>Crystal size from equatorial scan. <sup>c</sup>Crystal size from meridional scan.



**그림 10.** WAXD 2D patterns and azimuthal scans of (a) stabilized (at 2θ=25.7°) and (b) carbonized (at 2θ=25.5°) islands PAN/CNT (1 wt%) fibers.<sup>30</sup>

튜브 다발의 이론적,<sup>33,34</sup> 실험적<sup>35-38</sup> 인장강도 범위 안에 들어가는 수치이다. 그러나, PAN/탄소나노튜브계 탄소섬유의 구조를 고려해 볼 때 탄소나노튜브만이 물성의 향상에 영향을 미치는 것이 아니라는 것을 알 수 있으며 탄소나노튜브의 포함으로 인해 탄화과정에서 탄소나노튜브 주변의 PAN 고분자는 다른 탄화과정을 거치게 되어 보다 높은 결정성을 가지는 흑연구조로 탄화된다는 것이다. 이러한 흑연구조는 탄소나노튜브와 더불어 탄소섬유 물성향상에 큰 영향을 미치게 되는 것이다. 그러므로, PAN/탄소나노튜브계 탄소섬유의 인장강도 증가는 탄소나노튜브로 인한 강도 증가 효과뿐만 아니라 탄소나노튜브 주위에 둘러 쌓인 흑연층의 존재 때문이라고 결론지을 수 있을 것이다. 1,100 °C에서 탄화된 PAN/탄소나노튜브 섬유는 흑연층은 폴리머의 배향과 결정성을 지배하고 결정하는 탄소나노튜브의 효과 때문이다.<sup>39</sup> 탄소섬유의 구조를 분석해 본 결과 탄소나노튜브가 포함된 탄소섬유

는 탄화된 PAN 섬유와 비교했을 때 섬유축 방향으로 d-spacing이 약간 작으며 결정 크기는 더 크다(표 7).

그림 10은 PAN/탄소나노튜브 복합섬유의 안정화섬유( $2\theta=25.7^\circ$ )와 탄화섬유( $2\theta=25.5^\circ$ )의 WAXD 2D 패턴과 방위각(azimuthal scan) plot을 보여준다. 탄소나노튜브를 포함하지 않은 PAN 전구체 섬유로부터의 안정화섬유 및 탄화섬유의 경우 흑연구조의 (002) plane은 방위각 스캔을 할 경우 단독 피크로 나타낼 수 있었지만 PAN/탄소나노튜브의 경우는 그림 10에 나타낸 바와 같이 두 개의 피크를 사용해야지만 나타낼 수 있었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 탄소나노튜브 주변에 있는 탄화된 흑연구조가 이외의 영역에 있는 탄화구조보다 훨씬 높은 흑연결정 배향도를 가지고 있음을 알 수 있다(표 7). 또한, 이는 전구체 섬유에서는 확인할 수 없기 때문에 탄소나노튜브에 의한 피크가 아닌 것을 알 수 있다.

### 3. Pitch/CNT 복합 탄소섬유

Pitch계 탄소섬유의 전구체로 널리 쓰이는 mesophase pitch는 석유나 석탄 pitch의 열 또는 촉매 고분자 반응으로 만들어진다. Decant oil pitch와 같이 방향족 pitch는 400~450 °C에서 약 40여 시간 가열될 경우 45~65%는 등방성 물질에서 광학적으로 이방성을 띠는 mesophase라고 불리는 liquid crystal 물질이 형성된다.<sup>40,41</sup> 또 다른 방법으로는 벤젠, 헵탄, 톨루엔 등의 용매를 이용하여 등방성 pitch를 추출해 내고 이를 230~400 °C에서 10분간 가열하여 이방성 pitch를 얻는 방법이다.<sup>42</sup> 이방성 pitch는 1.14 nm 직경의 디스크 모양을 한 방향족 히드록카본이 적층되어 있는 구조를 갖는다.<sup>43</sup> 석탄 pitch에서 만들어진 mesophase 물질은 방향족이 많은 반면 석유 pitch에서 얻은 물질은 지방족 결사슬때문에 좀 더 열린 구조를 많이 함유하고 있다.<sup>44</sup>

이렇게 만들어진 mesophase pitch는 높은 분자량을 갖고 공정 중 분해될 수 있는 불순물이 적다. 특히, 분자량과 분자량 분포는 섬유방사의 온도 조건과 속도 등의 조건에 매우 중요한 인자로 역할을 한다. Mesophase pitch는 용융방사 공정을 거치면서 전단력과 인장력으로 인하여 방사 방향으로 높은 배향성을 갖는 섬유의 제조가 가능하게 된다. 섬유방사 시 온도조건에 매우 민감하여 spinnerette의 온도가 정확히 조절되지 않으면 균일한 직경의 섬유를 얻기가 어렵다.<sup>18</sup> 일반적인 압출 공정을 통하여 방사가 이루어지는데, 초기에 liquid crystal 전구체는 spinnerette의 작은 capillary를 통과할 때 상당히 높은 배향성을 갖게 되고 연신을 통하여 배향성의 향상을 관찰할 수 있다.<sup>45</sup>

PAN계 탄소섬유와는 달리 pitch계 탄소섬유는 섬유방사의 조건에 따라 탄화 후 관찰되는 단면의 microstructure가 다양하다. 상용 pitch계 탄소섬유는 radial-folded, flat-layer, random 구조를 나타내지만 실험실에서 보다 다양한 조건으로 방사를 할 경우 onion skin, quasi-onion 등의 구조도 보고되고 있다. 그림 11은 pitch계 탄소섬유의 다양한 단면의 microstructure의 예를 나타내고 있다.<sup>46</sup> 구조를 결정짓는 가장 큰 인자 중 하나는 방사 온도로 온도가 높을수록 radial 구조가 나타나며 낮은 온도에서는 onion skin 구조를 관찰할 수 있다. 중간 온도에서는 random 구조를 갖는데, 이는 온도에 따른 점도의 변화로 방사도중 받는 응력의 차이에 의한 molecule 배향의 차이에서 온다.<sup>46</sup>

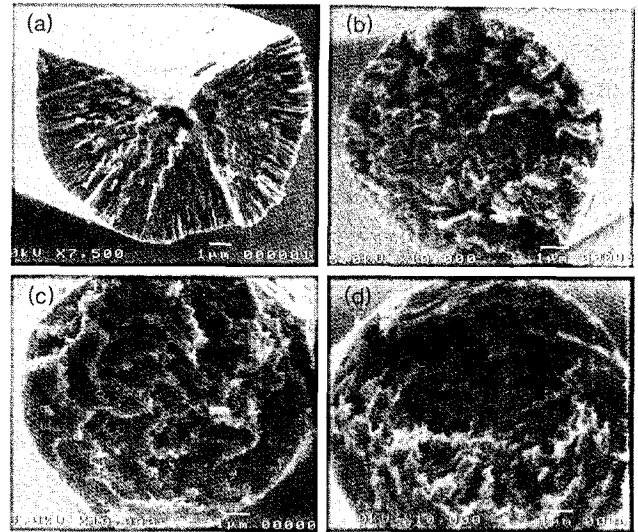


그림 11. Mesophase pitch 탄소섬유의 다양한 단면 microstructure: (a) radial, (b) radial skin-randomcore, (c) random, (d) quasi-onion structure.<sup>46</sup>

카본나노튜브를 함유한 pitch계 탄소섬유의 연구는 PAN계의 연구에 비하여 많이 보고되지는 않았다. 현재 생산되는 탄소섬유의 90%가 PAN계로 대부분의 연구가 PAN계로 이루어지기 때문으로 생각된다. Rao 그룹은 등방성 pitch (Ashland A500 석유계 pitch)와 single wall nanotube (SWNT, carboxyl, Inc.)를 혼합한 후 용융방사, 안정화 및 탄화 공정을 거쳐 탄소섬유를 제작하였다.<sup>47</sup> SWNT는 1~10% 무게비로 충전되었고 1,100 °C에서 탄화되었다. 등방성 pitch를 이용한 탄소섬유는 인장강도 및 탄성률이 mesophase pitch계 탄소섬유에 비하여 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 이 보고에서 순수한 등방성 pitch 탄소섬유의 경우 인장강도가 ~480 MPa 정도였으나 SWNT가 1 wt% 함유된 탄소섬유는 ~600 MPa, 5 wt% 함유된 경우에는 800 MPa로 향상되었다. 탄성률도 순수한 등방성 pitch 탄소섬유의 경우 ~34 GPa로 낮은 값을 보였으나 SWNT가 5 wt% 함유된 탄소섬유는 ~78 GPa로 두 배 이상의 증가를 볼 수 있었다. 이를 통하여 SWNT가 등방성 pitch 탄소섬유의 기계적 물성 향상에 큰 도움을 줄 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, SWNT는 높은 전기전도도를 가지고 있는 것으로 알려져 있고 이러한 물성은 여러 종류의 매트릭스와 복합화된 재료의 전기전도도를 높이는 결과를 보였다.<sup>48</sup> Rao 그룹의 결과에서도 같은 결과가 관찰되어 SWNT가 함유되지 않은 탄소섬유는 체적저항이  $\sim 8 \times 10^{-3}$  ohm-cm인 반면 SWNT가 5 wt% 함유된 탄소섬유는  $\sim 2 \times 10^{-3}$  ohm-cm로 감소하는 것을 알 수 있었다.<sup>47</sup>

앞서 언급한대로 pitch계 탄소섬유는 다양한 microstructure를 가지고 있으며 공정조건에 따라 변화할 수 있다. Ogale 그룹은 mesophase pitch에 multi wall nanotube (MWNT)를 넣어 탄소섬유를 만들고 MWNT가 탄소섬유의 microstructure에 미치는 영향을 보고하였다.<sup>49</sup> Mesophase pitch는 Mitsubishi Gas Chemical Company에서 제공하는 HP grade를 사용하였고 MWNT를 0.1 또는 0.3 wt%를 pitch와 함께 Brabender mixer를 이용하여 pitch의 softening point 이상의 온도에서 혼합하였다. 305 °C에서 용융방사 후 안정화를 위하여 방사된 섬유를 290 °C에서 7시간 동안 공기 분위기에서 노출시켰다. 마지막 탄화 공정은 헬륨 분위기에서 2,400 °C가



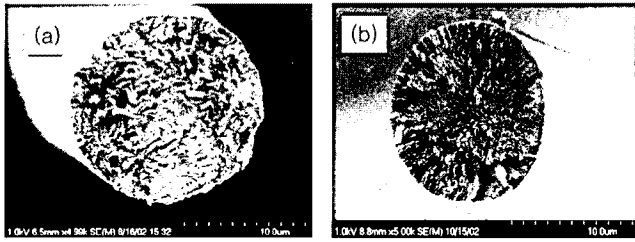


그림 12. Mesophase pitch를 305 °C에 방사 후 탄화하여 얻은 SEM 이미지. (a) MWNT를 0.1 wt% 함유한 탄소섬유, (b) 순수한 탄소섬유.<sup>49</sup>

지 탄화로의 온도를 올렸다. MWNT가 혼합되지 않은 mesophase pitch 탄소섬유는 cross-section이 전형적인 radial 구조를 나타내었다(그림 12). 그러나 MWNT가 들어간(0.1 wt% 또는 0.3 wt%) 탄소섬유의 경우에는 radial 구조는 더 이상 관찰이 되지 않았고 random 구조가 관찰되었다(그림 12). Radial 구조는 용융방사에서 생긴 배향과 고온의 탄화과정 중 일어나는 이방성적 수축현상에 의하여 생성된다고 보고되었다.<sup>46</sup> 그리하여, 방사 조건에 따라서 구조가 변화될 수 있는 것인데, Ogale 그룹은 극소량의 MWNT가 pitch의 구조를 변화시킬 수 있음을 실험적으로 보고하였다.<sup>49</sup> 이러한 구조의 변화는 궁극적으로 탄소섬유의 기계적 물성에 영향을 줄 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

구조재료용으로 사용되는 탄소섬유는 주로 PAN 전구체 섬유로부터 제조된다. 현재 제조되고 있는 탄소섬유의 인장강도는 탄소간의 결합의 이론적인 값을 고려해 볼 경우 이론값의 10% 내의 아주 미미한 값에 불과한데 그러므로 탄소섬유의 물성 향상을 위한 보다 넓은 범위의 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다. 본문에서 언급된 바와 같이 gel 방사된 PAN/탄소나노튜브 섬유는 차세대 탄소섬유 전구체로서의 가능성을 보여주었다.

탄소나노튜브는 PAN과 우수한 상호작용성을 보여주었고 gel 방사공정은 PAN섬유 안에서 탄소나노튜브를 분산 및 박리시키고 고배향성을 부여하는 공정으로 이용되었다. Gel 방사 동안 탄소나노튜브 계면상에서 PAN은 탄소나노튜브가 없는 환경에 비하여 높은 결정성과 배향도를 나타내었는데 이러한 구조의 PAN은 약 1,100 °C의 저온에서 흑연화가 이루어지는 것으로 밝혀졌다. Gel 방사된 섬유의 인장강도와 인장탄성률은 용액방사 PAN 섬유의 인장강도와 인장탄성률 값에 비하여 높은 값을 나타내며 이는 일반적인 용액방사를 통하여 얻어진 섬유와 비교해서 gel 방사된 섬유가 고분자 배향도와 결정성이 훨씬 더 좋다는 사실에 기인한다. 또한, 섬유의 인장강도는 섬유의 직경의 작아짐에 따라 증가하였다. 현재 가장 작은 탄소섬유의 지름은 약 5 µm이나 이보다 훨씬 작은 직경(<1 µm)의 탄소섬유가 해도사(islands-in-a-sea) 형태의 이성분 방사를 접목시킨 gel 방사기술로부터 제조할 수 있었다. Gel 방사와 이성분 섬유방사 공정을 결합하고 작은 직경의 고순도 탄소나노튜브를 이용함으로써 탄소섬유의 인장강도 및 탄성률을 50% 이상 향상시킬 수 있었다.

탄소나노튜브가 pitch에 복합화됨으로써 pitch계 탄소섬유의 기계적 강도 및 구조에 영향을 준다는 사실을 알 수 있었다. 즉, 등방성 pitch의 경우는 인장강도 및 탄성률의 증가를 SWNT의 함유로 확인하였고,

mesophase pitch 탄소섬유의 경우는 일반적으로 상용화된 탄소섬유에서 관찰되는 radial 구조가 극소량의 MWNT의 함유로 인하여 random 구조로 변화하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. K. K. Chawla, *Fibrous materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
2. J.-B. Donnet, T. K. Wang, S. Rebouillat, and J. C. Peng, *Carbon Fibers*, 3rd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
3. W. Johnson, in "Handbook of composites", *Strong fibers*, W. Watt and B. V. Perov, Eds., Elsevier Science, New York, Vol. 1, p. 393 (1988).
4. M. L. Minus and S. Kumar, *JOM*, **57**, 52 (2005).
5. L. H. Peebles, *Carbon Fibers*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
6. E. Fitzer, *Carbon Fibers Filaments and Composites*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1990.
7. D. D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
8. W. W. Watt and B. V. Perov, *Strong Fibers*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
9. J.-B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker, New York, 1990.
10. T. A. Edison, US214636 (1978).
11. R. Bacon and M. M. Tang, *Carbon*, **2**, 221 (1964).
12. A. Shindo, *Journal of Ceramics Association, Japan*, **69**, C195 (1961).
13. W. W. Watt, *The Engineer*, **221**, 815 (1961).
14. L. Schutzenberger, *C. R. Acad. Sci.*, **111**, 774 (1890).
15. P. Bajaj, in *Manufactured Fibre Technology*, V. B. Gupta and V. K. Kothari, Eds., Chapman & Hall, New York, p.406 (1997).
16. V. B. Gupta and V. K. Kothari, *Manufactured Fibre Technology*, Chapman & Hall, London, 1997.
17. A. Takaku and J. Shimizu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1319 (1984).
18. D. D. Edie and R. J. Deifendorf, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, NASA Reference Publication 1254, Chapter 2 (1992).
19. J. D. Brooks and G. H. Taylor, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1968.
20. R. Bacon and T. N. Hoses, *High Performance Polymers, Their Origin and Development*, Elsemer, New York, 1986.
21. O. P. Bahl, Z. M. Shen, J. G. Lavin, and R. A. Ross, in *Carbon Fibers*, J.-B. Donnet, T. K. Wang, S. Rebouillat, and J. C. M. Peng, Eds., Marcel Dekker, New York, p.1 (1998).
22. L. N. Phillips, W. W. Watt, and W. Johnson, British Patent 1110791.
23. R. Bacon, *J. Appl. Phys.*, **31**, 283 (1960).
24. H. G. Chae, T. V. Sreekumar, T. Uchida, and S. Kumar, *Polymer*, **46**, 10925 (2005).
25. T. Dumitrica, C. M. Landis, and B. I. Yakobson, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 182 (2002).
26. M. A. Hamon, M. E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon, and R. C. Haddon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **123**, 11292 (2001).
27. H. G. Chae and S. Kumar, *Science*, **319**, 908 (2008).

28. H. G. Chae, M. L. Minus, and S. Kumar, *Polymer*, **47**, 3494 (2006).
29. T. Dumitrica, M. Hua, and B. I. Yakobson, *Pro. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 6105 (2006).
30. H. G. Chae, Y. H. Choi, M. L. Minus, and S. Kumar, *Comp. Sci. Tech.*, **69**, 406 (2009).
31. H. G. Chae, M. L. Minus, A. Rasheed, and S. Kumar, *Polymer*, **48**, 3781 (2007).
32. Z. Wang, P. Ciselli, and T. Peijs, *Nanotechnology*, **18**, 455709 (2007).
33. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, and A. Rubio, *Adv. Mater.*, **12**, 750 (2000).
34. T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. B*, **65** (2002).
35. F. Li, H. M. Cheng, S. Bai, G. Su, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3161 (2000).
36. D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3803 (1999).
37. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552 (2000).
38. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Science*, **287**, 637 (2000).
39. M. L. Minus, H. G. Chae, and S. Kumar, *Polymer*, **47**, 3705 (2006).
40. J. D. Brooks and G. H. Taylor, *Carbon*, **3**, 185 (1965).
41. L. S. Singer and D. M. Riggs, U.S. Pat. 4,005,183 (1977).
42. R. J. Deifendorf and D. M. Riggs, U.S. Pat. 4,208,267 (1980).
43. S. Kundu, A. K. Naskar, A. A. Ogale, D. P. Anderson, and J. R. Arnold, *Carbon*, **46**, 1159 (2008).
44. E. Fitzer, D. Kompalik, and B. Mayer, *Carbon '86 Proceedings*, 842 (1986).
45. S. Kundu, D. Grecov, A. A. Ogale, and A. D. Rey, *J. Rheol.*, **53**, 85 (2009).
46. I. Mochida, S. H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai, and K. Yokogawa, *Carbon*, **34**, 941 (1996).
47. R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, and R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1329 (1999).
48. W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, *Comp. Sci. Tech.*, **69**, 1486 (2009).
49. T. Cho, Y. S. Lee, R. Rao, A. M. Rao, D. D. Edie, and A. A. Ogale, *Carbon*, **41**, 1419 (2003).