

탄소섬유제조의 최근 동향

Recent Trends in Carbon Fiber Technology

김 정 엽*

Rayon으로부터 만들어진 탄소섬유가 미국의 Union Carbide사에 의하여 1959년에 시판된 후 미국은 물론 일본, 영국 및 독일 등에서 탄소섬유에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔었다. Nippon Carbon사에서는 1962년에 polyacrylonitrile(PAN)로부터 얻은 탄소섬유를 시판하기 시작한 후 부터 일본과 영국에서는 PAN으로부터 고강도 탄소섬유를 60년대에 시판하게 되었다. 탄소섬유는 비중이 1.8 밖에 되지 않지만 비중이 7.9나 되는 강철보다 인장강도나 탄성율이 높기 때문에 고강도 구조물에서는 탄소섬유가 강철을 대체해 가고 있으며 많은 고강도 금속도 탄소섬유 복합체로 대체가 되고 있다.

그러나 탄소섬유는 많은 장점을 가지고 있지만 생산성이 낮고 신율이 작으며 값이 비싼 것이 큰 흠으로서 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

탄소섬유의 원료

PAN PAN으로부터 탄소섬유를 제조하게 되면 그 수율이 40~50% 밖에 되지 않으므로 값싼 PAN을 precursor로 사용하면 탄소섬유의 값이 낮아질 가능성도 있다. 따라서 일반 섬유용 PAN을 precursor로 사용하려는 연구도 진행되고 있다. 그러나 현재까지는 물성이 general purpose (GP)의 탄소섬유 밖에 얻지 못하고 있다.

한편으로는 melt 또는 dry spinning에 의하여

결점이 적고 분자배열이 잘된 섬유를 고속으로 방사하여 precursor를 얻으려는 노력도 행해지고 있다.

Pitch PAN은 그 자체가 값이 비쌀 뿐만 아니라 수율이 낮고 또 제조시간이 너무 길기 때문에 경제적인 이유로 금속이나 다른 재료를 쉽게 대체할 수가 없다. PAN을 대체할 수 있을 가능성이 있는 탄소섬유의 원료는 pitch로 알려져 있다. pitch는 석유나 석탄에서 나오는 부산물로서 탄소의 함량이 높고 고온에서 반응을 시킬 수 있으므로 반응시간이 짧으며 pitch를 방사했을 때 배향된 분자는 온도를 가하여도 배향이 크게 달라지지 않기 때문에 PAN과는 달리 탄화공정에서 섬유에 장력을 가하지 않아도 된다.

그러나 현재 pitch를 원료로 하여 얻은 탄소섬유는 GP급 뿐이며 high performance (HP)의 탄소섬유는 값싸게 시판되고 있지 않다. pitch를 precursor로 사용하기 위해서는 가열 및 정제 등 까다로운 처리를 거쳐 mesophase라 불리는 액정을 만들어야 하는데 이와 같은 공정은 값싼 pitch를 비싸게 하여 원료면에서 기대되었던 장점을 잃어버리고 있다.

따라서 pitch를 mesophase를 거치지 않고 isotropic 상태에서 방사와 분자배열을 동시에 하여 pitch 섬유를 안정화 및 탄소화로 연결시키려고 하고 있다.

* 한국과학기술원 고분자재료 연구실(C. Y. Kim, Polymer Materials Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea)

Precursor의 안정화

PAN, pitch 또는 다른 탄소섬유의 precursor는 탄화를 시키기 위하여 가열을 하게 되는데 대부분의 탄화수소는 탄화를 하기 전에 용융 또는 분해에 의하여 섬유가 가지는 분자배열을 잃게 되고 탄화를 완료하면 섬유가 아닌 탄소물질이 얻어진다. 따라서 precursor는 반드시 안정화를 시켜야 하는데 PAN의 경우에는 cyclization에 의한 ladder polymer를 얻든지 또는 분자간에 가교결합을 시켜야 한다.

대체로 이 반응은 공기중에서 하며 cyclization이나 가교결합이 발열반응이기 때문에 원료섬유의 온도가 높아져서 그 형태를 잃지 않도록 반응을 되도록이면 낮은 온도에서 서서히 해야 한다. 이 반응은 대체로 2시간 정도로 알려지고 있으며 탄소섬유제조공정 중에서 가장 긴 시간이 소요된다. 따라서 안정화 공정시간의 단축은 공정 중에서는 제일 중요한 과제이며 많은 연구가 이 분야에 집중되고 있다.

안정화는 섬유를 불용화 하는 것이지만 섬유원래의 분자배열을 파괴해서는 뜻이 없다. 따라서 안정화공정에서는 불용화구조를 가지기 위한 반응이 긴 시간에 걸쳐서 일어나고 발생한 열을 빨리 발산시키는 환경이 필요하다. 열발산을 위해서는 원료섬유의 굵기를 되도록 가늘게 하며 반응으로 속의 공기 또는 다른 기체의 유속을 빨리하여 해결하고 있지만 이 방법에는 한계가 있다.

안정화시간의 단축에서 가장 가능성이 큰 것은 PAN섬유의 분자구조를 이상적으로 설계하는 것이다. 불용화를 위한 분자구조가 cyclization이나 가교결합에 의한 것이지만 cyclization에서도 이온에 의한 것과 자유라디칼에 의한 것이 있으며 이온에 의한 것이 자유라디칼에 의한 것보다 발열량이 작다고 알려져 있다. 또는 cyclization에 의한 환상핵의 수가 연속적으로 몇 개가 되는 것이 유리한지도 알 필요가 있다. 가교반응에서도 산화에 의한 것과 탈수소나 다른 화학반응도 있을 수 있으므로 반응이 급격히 일어나지 않고 단

위반응당 발열량이 작은 가교결합을 계산해 낼 수 있으면 분자설계에 도움이 될 것이다.

Cyclization에서 이온반응을 유도하기 위하여 carboxylic acid가 있는 monomer를 acrylonitrile과 공중합을 시키고 있다. 최근에는 이 안정화 공정이 30분 정도로 알려지고 있다.

탄소화 공정

안정화된 섬유가 700°C 부근에서 탄소화를 시작하는데 주로 HCN과 질소를 발생시킨다. 실제 탄소화공정에서는 1,200~1,500°C에 처리를 하게 되며 온도를 높일 수록 반응시간은 짧아진다. 분위기 기체로는 Ar이나 질소를 사용하는 것이 통례이지만 SO₂나 Cl₂ 등 여러가지 기체를 사용하여 탄소화를 시키면서 질소나 수소 그리고 산소를 제거해 보려는 실험도 행해지고 있다. 이와같은 산화성기체를 사용하면 탄소섬유제조 후의 표면처리공정을 없앨 수 있다고 한다.

광각X선에 의하면 HCN이 빠져나가는 것을 파악할 수가 있으며 소각X선에 의하여 질소가 빠져나간 영향을 검토할 수가 있다. 또한 탄소화 과정에서 void가 생기는 것도 X선법에 의하여 감지가 된다.

탄소섬유의 물성향상

시판되고 있는 탄소섬유의 인장강도는 고강도 표준급은 3.5GPa이고 탄성율은 450GPa이다. 이론치로서는 인장강도가 85.6GPa이고 탄성율은 1,051GPa로 계산되고 있다. 따라서 인장강도와 탄성율에는 아직도 개선될 여지가 있다.

PAN으로부터 얻은 고인장 탄소섬유의 인장강도가 1967년부터 최근까지 발전해 온 경위는 Fig.1과 같다. 그림에서와 같이 시판되고 있는 탄소섬유는 인장강도가 3.5GPa로 알려져 있지만 Toray사에서는 4.5GPa의 인장강도를 가진 탄소섬유를 시판하고 있다.

실험실 규모로는 5.5GPa의 인장강도를 나타내는 탄소섬유가 얻어졌으며 계속해서 더 높은 인장강도를 가진 탄소섬유의 제조에 많은 연구가 되

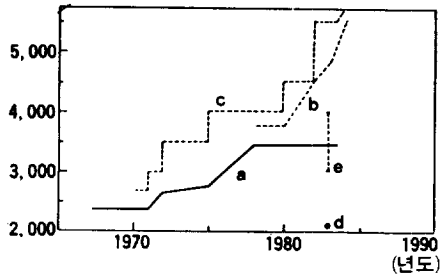


Fig. 1. The improvement history of tensile strength of PAN-based HCTF and pitch-based HPCF (a: standard grade of PAN-based HCTF, b: PAN-based commercial high elongation CF, c: laboratory-produced PAN-based HPCF, d: pitch-based commercial HPCF, e: laboratory-produced pitch-based HPCF).

고 있다. 신율의 향상 또한 획기적이다. 탄소섬유는 대체로 신율이 1~1.5% 밖에 되지 않기 때문에 용도면에서 많은 제약을 받아 왔었다. 개량된 탄소섬유의 신율은 현재 1.8~2.0%이며 멀지 않아 2.0~2.5%의 신율을 가진 탄소섬유가 시판될 가능성이 엿보이고 있고 심지어는 신율이 3.0%나 되는 것도 개발되었다고 한다.

Pitch로부터 얻은 탄소섬유는 인장강도가 2GPa로서 PAN에 의한 탄소섬유에 비해 떨어지고 있다. 그러나 실험실에서는 3~4GPa이나 되는 인장강도를 가진 탄소섬유를 제조하고 있다.

탄성률에서는 PAN에 의한 탄소섬유는 최고 450GPa로 나타나지만 Union Carbide사의 Thornel P75는 500GPa이고 P100은 750GPa에 달한다. 따라서 탄성률에서는 pitch를 탄소섬유의 원료로 사용할 때 현재까지는 더 좋은 결과를 얻고 있다.

Fig.2에서는 여러 회사의 탄소섬유강도와 유리섬유나 금속의 강도를 비교해 놓고 있다. 인장강도가 중요한 복합재료에서는 PAN을 원료로 한 탄소섬유가 유리하고 탄성률이 큰 것이 요구되는 탄소섬유에서는 pitch를 원료로 한 탄소섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 다른 표현으로는 PAN은 고인장, pitch는 고탄성용으로 연구 및 용도를 개척해 가야 할 것이다.

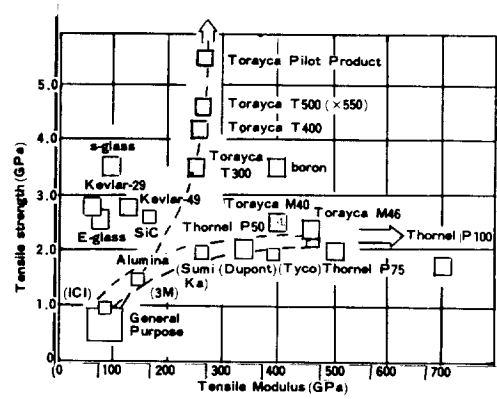


Fig. 2. Improvement of tensile strength and modulus of carbon fiber.

탄소섬유의 용도

우주항공 최근에는 탄소섬유의 신율이 2% 이상이고 탄성률이 230~240GPa이며 인장강도가 5.0GPa인 것이 요구되고 있으며 이와 같은 성능은 안정화 및 탄소화 공정에서 먼저 같은 이물질의 혼입을 철저히 막음으로서 얻어질 수 있다. 우주항공분야에서는 재료의 가격에 비해 항공기나 우주선의 성능이 더욱 중요함으로 고성능 탄소섬유의 출현으로 이 분야의 발전이 크게 기대된다.

자동차 자동차의 경량화는 연료 효율을 향상시키는 가장 빠른 길이다. 따라서 탄소섬유 복합재료의 이용이 이분야에서는 큰 뜻을 가진다. 그러나 kg당 10불 이하로 탄소섬유 가격이 떨어지지 않고는 기존의 재료를 대체할 수 없다. 많은 연구가 탄소섬유가격을 떨어뜨리는데 목표를 두고 있으며 원료나 공정에서 획기적인 새 방법이 출현될 것이라 기대된다.

전기 특성 탄소섬유는 흑연구조를 가지고 있기 때문에 공액 이중결합에 의한 전기전도성을 나타낸다. 따라서 대전방지용이나 전자장차폐용 재료로 쓰이고 있다. intercalation으로 금속이나 다른 원소들을 탄소섬유의 흑연구조층에 삽입시킴으로서 전기전도성을 10^2 s/cm까지 향상시킬 수가 있다. 이와 같은 재료는 항공기의 전기도선으로 사용할 수 있는 가능성이 있다고 한다.

의료용 탄소물질은 인체속에서 피의 응고나 다른 부작용을 전혀 일으키지 않는다고 한다. 따

라서 뼈의 대용이나 또는 근육의 성장을 위하여 임시로 사용하는 인체속의 지지대로 그 용도가 개발되고 있다. 특히 잇몸에서 완전히 빠져나온 이빨자리에 탄소섬유를 보강제로 하고 탄소로 matrix로 하여 만든 탄소-탄소 복합재료를 이빨뿌리로 사용하면 다공성의 이 복합재료 속에서 근육이 성장하여 신체의 완전한 일부가 된다고 한다. 또한 심장의 인공발브에 사용되는 stainless steel판 위에 탄소를 증착시키면 부작용이 없는 훌륭한 장치가 얻어진다고 한다.

결 론

가볍고 강하며 전기 및 열전도성이 좋고 내마모성과 내약품성도 강하여 재료로서는 많은 장점

을 가진 탄소섬유가 현재 고급재료로서만 사용되고 있는 것은 우선 값이 비싸기 때문이다. 많은 연구가 현재 사용되고 있는 탄소섬유의 분자구조를 개선하여 공정시간을 단축하는데 초점을 맞추고 있으며 한편으로는 값싼 pitch를 이용하는 연구가 또한 활발하다. 신율을 크게 하는 것도 탄소섬유제조공정중에 분자배열을 이상적으로 유도하므로써 얻어질 수가 있다.

물성이 뛰어나고 값이 싼 탄소섬유는 섬유의 구조를 파악하고 열처리중의 반응기구를 확실히 이해하여 원료의 설계를 이상적으로 하고 최적조건의 생산공정을 개발한다면 반드시 얻어질 것으로 확신한다.