

건습식 방사법에 있어서 응고속 온도에 따른 PAN 섬유 구조변화

남주영·인교진*†·민병길**·김병철**·손태원***·임대우****

단국대학교 고분자공학과, *강원대학교 화학공학과, **한국과학기술연구원 고분자연구부, ***영남대학교 섬유공학과, ****제일합섬(주) 기술연구소
(1995년 8월 28일 접수)

Effect of Coagulation Temperature on PAN Fiber Morphology in Dry-Jet Wet Spinning

Joe Young Nam, Kyo Jin Ihn*†, Byung Ghyl Min**, Byoung Chul Kim**, Tae Won Son***, and Dae Woo Ihn****

Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
*Dept. of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea
** Div. of Polymer Researches, KIST, PBO 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea
***Dept. of Textile Engineering, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
****Cheil Synthetics Inc., Suwon POB 111, 440-600, Korea

(Received August 28, 1995)

요약: 탄소섬유의 원료인 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유를 건습식 방사법을 이용하여 제조하고, 방사조건에 따른 PAN 섬유의 단면구조와 표면구조를 투과형 전자현미경으로 관측하였다. 고온의 응고속에 방사한 PAN 섬유들은 내부에 공소가 존재하고, 표면에 주름이 나타나며 불균질하게 되는 등 결함이 많이 존재하였다. 방사한 PAN 프리커서 섬유의 열 안정화 과정에서 섬유의 표면은 오염되기도 하였으며, 열 안정화 후 섬유내부가 공동화되는 현상도 발견하였다. PAN 섬유와 열 안정화 속도의 전자회절도를 분석하여 결정구조의 변화를 확인하였다.

ABSTRACT: PAN-based precursors for carbon fibers were prepared by dry-jet wet spinning. The structure variation of PAN fibers with spinning conditions was examined by transmission electron microscopy. Defects such as micro-voids and wrinkle were found on the surfaces of the PAN fibers spun at the temperatures above 35°C. After the stabilization of the PAN fibers, some of the pyrolyzed fibers showed contaminated surfaces and holes in the central part of the fibers. The change in crystal structure before and after stabilization was confirmed by the analysis of electron diffraction patterns of the pyrolyzed PAN fibers.

Keyword: poly(acrylonitrile), fiber, morphology, replica, carbon fiber.

서론

탄소섬유의 제조 원료는 rayon, PAN, pitch, lignin, proval 등이 있으며, 이들 중 PAN 섬유가 고강도 탄소섬유의 제조에 주로 사용되고 있다. 탄소섬

유는 Shindo가¹ PAN섬유를 열분해하여 처음으로 제조하였고, Watt 등에² 의해서 상업적으로 개발되었다.

PAN 프리커서 섬유의 제조에는 습식 방사법과 건습식(dry-jet wet) 방사법이 사용되고 있다.⁴⁻⁷ 방사

한 후에 응고, 시척, 열수연신, 건조 등의 공정을 거치는데 이러한 공정은 PAN 섬유에 물성을 결정하는 구조형성에 큰 영향을 미친다.⁴⁻⁷ 따라서 이들 공정을 연구함으로써 결합이 적은 PAN 섬유를 제조하려는 시도가 많이 있다. 최근에는 가스제로서 물을 사용하여 PAN 프리커서를 제조하는 용융 방사법이 개발되었는데, 표면적 결합과 내부의 미세한 공동이 존재하는 문제점을 여전히 갖고 있다.³

Knudsen 등^{4,5} 습식방사의 응고 공정에서의 응고 속의 농도와 속도의 영향을 연구하였다. 그는 응고 속의 온도가 낮고 농도가 높을수록 용매추출로 인한 섬유내부의 공소(void)도 줄어들고 조밀한 밀도로 섬유소(fibril)들이 연신방향으로 늘어지지만, 미세한 공소들이 여전히 섬유소 사이에 그대로 남아 있어서 불투명한 섬유로 된다고 하였다. Bell과 Dumbleton에^{6,7} 의하면 건조공정 중에 발생하는 치밀화 과정에서 섬유내부의 물이 제거됨과 함께 섬유소가 수축하여 직경을 작소시키고, 망상구조를 형성하여 미세한 공소가 제거됨으로 불투명한 섬유를 투명한 섬유로 만들 수 있다고 하였다.

PAN의 결정성 파라크리스탈 정도의 규칙적인 구조로 여겨왔으나⁸ Holland 등^{10,11} 판상 단위격자로(planar unit cell) 생각하여 2차원적 결정이라고 불렀다. 그리고 Lindenmeyer와¹² Urbranczyk는¹⁷ 파라크리스탈 상래의 액정구조로 묘사하기도 했다. 또한 Hinrichsen 등¹³⁻¹⁶ 3차원적 결정인 사방정계 또는 육방정계의 단위격자로 정의했다. Bohn과⁸ Warner¹⁷ 등은 PAN 섬유의 형태학적 모델을 제안하였는데, PAN 분자 또는 공중합체 중 연속적인 아크릴 반복단위는 무정형 또는 규칙적인 부분으로 섬유안에 두개의 차별된 부분으로 존재한다고 하였다. 규칙적인 구조를 나타내는 PAN 분자를 찌그러진 나선 구조의 형태로서 약 8 nm의 길이와 0.60 nm의 지름을 가진 막대로 가정했다. 여기서 니트릴기는 막대축 방향에 대하여 다양한 각을 가지고 배향되어 있으며, 막대의 표면에서 불규칙한 간격을 두고 배열되어 있다. 또한 이웃막대의 니트릴기는 쌍극자의 쌍형태로 상호 침투하기도 한다. 그리고 막대는 액정 형태로 배향되어 있다고 생각하였다. Bahl 등도 실험을 통해 비슷한 결과를 얻었다.¹⁸ 이상의 PAN 구조에 대한 연구보통은 자유라디칼 중합법으로 제조한

고분자를 이용하여 얻은 결과들인데,^{19,20} 이와 같이 제조한 고분자는 아탁틱의 입체규칙성을 갖고 있으므로 뚜렷한 결정구조를 나타내지 않음은 당연한 것임을 알 수 있다.

열 안정화(또는 내열화)과정 동안 선형의 PAN 분자는 환화과정을 거쳐 평면구조로 된다. 이때 섬유의 형태 또한 변화한다.^{21,24} X-선 회절 분석에 의하면 PAN 섬유는 면간격이 0.52 nm와 0.3 nm에 해당하는 반사를 나타낸다.²¹ 그리고 연속적으로 열 안정화를 시킬 경우 0.52 nm에 해당하는 반사강도는 계속적으로 감소한다.²¹⁻²³ 또한 열 안정화 공정에 의한 아크형의 새로운 반사가 자오선상에 나타나고, 열 안정화가 더욱 진행되면 이들 반사는 사라진다.²²

본 연구에서는 고탄성·고강력 탄소섬유의 제조에 사용 가능한 결합이 적은 PAN 프리커서를 제조하고자 시도하였다. 습식방사보다는 건습식방사로 제조된 PAN 섬유의 형태가 안정하다. 따라서 건습식방사에 의한 PAN 프리커서 섬유의 제조시 응고온도에 따른 형태변화와 탄소섬유의 제조공정의 중요한 중간단계인 열안정화 과정에서의 구조변화를 연구하였다. 주로 투과형 전자현미경(TEM)을 사용하여 방사 조건에 따른 PAN 섬유와 열 안정화한 PAN 섬유의 구조를 관찰하였다. 섬유축 방향의 정보와 표면구조를 알기 위하여 섬유의 레프리카를 제조하였고, 섬유축에 수직인 방향과 단면의 정보를 알기 위하여 에폭시 수지를 사용하여 시료를 고정시켜서 10~100 nm 두께의 초박막 절편을 제조하여 관찰하였다.

실 험

PAN 섬유의 합성 및 제조. PAN의 중합은 dimethylsulfoxide(DMSO)를 용매로 하여 용액 중합법으로 시행하였다. 2 wt%의 itaconic acid(IA)를 혼합한 아크릴로니트릴 모노머를 DMSO에 30/70%의 무게비율로 혼합하고, AIBN 개시제를 모노머에 대해 0.2 mol%를 투입하였다. 이들을 55 °C에서 8시간 동안 반응시켜 PAN 중합용액을 얻었다. 이 용액을 방사원액으로 직접 사용하여 PAN 섬유를 제조하였으며, 건습식법으로 방사하였다. 방사원액의 온도는 60 °C로 하였다. 12 hole의 노즐을 이용하였으며 질소압력으로 수직으로 토출하였다. 토출된 섬유

유는 5~10 mm의 공기층(air gap)을 통과한 후 용고속으로 방사하였다. DMSO와 물을 30/70% 무게비로 섞어 용고속으로 사용하였다. 용고속의 온도를 0, 12, 35, 50 °C로 변화시키며 섬유를 제조하였다. 용고속을 통과한 용고사는 연속적으로 수세속(washing)을 지난 후, 90 °C로 유지된 증류수 연신속에서 1차 연신된다. 그리고 take-up 속도를 조절하여 2차 연신사를 얻었다. 이때 권취속도는 16m/min로 하였다.

연신과 열 안정화. 용고속의 농도와 온도를 각각 30%와 0 °C로 하여 방사한 섬유의 기계적 물성을 증대시키고 분기 사슬을 배향시키기 위하여, 180 °C의 고온 공기분위기 중에서 1, 1.5, 2배로 다시 2차 열연신하였다. 이와 같이 제조된 PAN 섬유를 NEYO 6-160/L chamber식 furnace에 넣어 열 안정화 하였는데, 초기장력을 0.03 g/d로 하여, 섬유의 양 말단을 고정시키는 일정 길이 방식으로 실시하였다. 열 안정화는 상온부터 230 °C까지 분당 10 °C의 속도로 상승시킨 후, 230 °C부터 270 °C까지 분당 0.6 °C의 속도로 온도를 상승시키는 방법으로 하였다. 이때 순환식 가열공기의 분위기에서 열 안정화를 실시하였다. 탄소섬유 제조용으로 시판되고 있는 영국 Courtaulds사의 Courtelle™ 섬유를 사용하여 본 연구에서 제조한 PAN 섬유와 구조를 비교하였다.

레프리카의 제조. PAN 섬유표면의 레프리카 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 섬유를 접착 테이프에 부착시켜 고정시켰다. 고정된 섬유 시료위에 진공증착기를 사용하여 탄소를 증착하여 레프리카 필름을 제조하였다. 표면의 형태를 관찰하기 위해서 탄소를 증착하기 전에 백금을 먼저 증착하여 그림자를 만들기도 하였다. Fig. 1(b)처럼 폴리 크릴산의 수용액을 레프리카 필름위에 떨어뜨리고 건조시킨 다음, 폴리아크릴산 덩어리와 함께 레프리카 필름을 시편으로부터 분리하였다(Fig. 1(c)). 레프리카 필름위에 탄소를 다시 한번 증착시켜 보강한 후, 증류수에 폴리아크릴산 필름을 녹여내었다. 증류수 수면에 떠있는 레프리카를 TEM용 Cu-grid에 낚여 시편을 제조하였다. 경우에 따라서는 떼어낸 섬유 시료의 일부분이 레프리카 필름과 함께 분리되기도 한다. 이러한 시료로부터 전자회절도를 얻어 섬유의 배향도와 결정구조의 변화를 확인

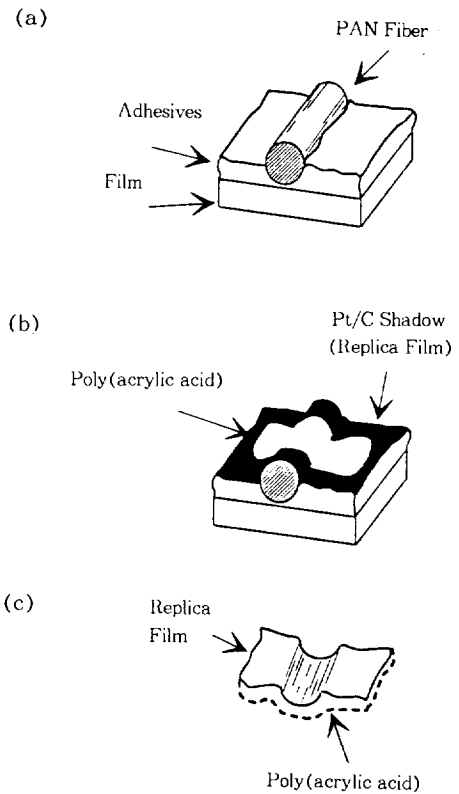


Fig. 1. Schematic diagram for replication procedure.

하였다. Bioered제 E6100 진공증착기를 사용하여 탄소 또는 백금을 증착하였다.

초박막 절편 시료의 제조. 섬유를 에폭시 수지에 고정(embedding)시킨 후 초박막절편기(ultramicrotome)를 사용하여 10~100 nm의 두께로 섬유축에 수직하게 절단하여 TEM용 시편을 제작하였다. 경화용 수지는 Devcon사의 에폭시 수지를 사용하였다. 에폭시 수지에 섬유를 담근 후, 진공펌프로 감압하여 기포를 제거하였다. 에폭시 수지는 60 °C에서 24시간 동안 경화시켰다. Bromma사의 LKB 초박막절편기를 이용하였다. TEM 관찰하는 도중에 시료 표면에 전하가 축적되는 것을 방지하기 위하여, 박막시료의 표면에 약 10 nm 두께의 탄소필름을 증착하였다.

투과형 전자현미경은 일본전자(JEOL)가 제조한 JEM 2000-EXII 모델을 사용하였다.

결과 및 고찰

PAN 섬유의 형태. 응고욕 온도와 응고욕 농도를 변화시키며 건습식 방사법으로 제조한 PAN 섬유를 섬유축에 수직인 방향으로 절편한 초박막의 TEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 응고욕 온도가 12 °C로 낮은 경우에는 Fig. 2(a)처럼 섬유단면이 거의 원형을 이루고 있으나, 응고욕의 온도를 50 °C로 상승시키면 Fig. 2(b)와 같이 섬유의 단면은 타원형의 모양으로 되었다.

12 °C에서 (Fig. 2(a)) 제조한 섬유단면의 내부구조는 비교적 치밀하고 균질한 반면에 50 °C에서 응고한 섬유의 단면은 Fig. 2(b)와 같이 공소가 많은 불균질한 내부구조를 보이고 있다. Fig. 2(b)의 확대도를 Fig. 3에 나타내었는데, 폭이 약 60 nm인 공소가 더욱 뚜렷하게 보인다. 이들은 저온에서 방사한 섬유에 공소가 적게 존재함을 보여주는 결과이다. 그리고 이러한 결과는 저온에서 방사한 섬유가 고온의 응고욕에 방사한 섬유에 비하여 투명한 이유를 잘 설명하고 있다.

Fig. 3에서 공소는 섬유의 외벽보다는 중심부분에 더욱 많이 존재하고 있다. 응고욕 온도가 높아질수록 섬유내부에 있는 비용매의 침투속도가 용매의 확산속도보다 크게되어 방사액중의 고분자농도가 저하됨으로 공소가 발생되어 섬유내부의 구조가 불균질하게 되는 것으로 사료된다. 이상의 결과로 보아 응고욕의 온도가 고온인 경우에는 섬유가 안정하게 형성되지 못하여 내부에 공소가 많이 존재하고 또한 단면형태는 찌그러진 타원형으로 됨을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 0 °C의 응고욕에서 방사한 PAN 섬유의 표면으로부터 제조한 레프리카의 TEM 사진이고 확대도를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 사진에서 작은 줄무늬가 보이나 두드러진 결함은 나타나지 않았다. Fig. 4와는 대조적으로 응고욕 온도가 35 °C인 것과 시판제품인 Courtele™ 섬유의 표면 레프리카의 TEM 사진을 나타낸 Fig. 5(a)와 (b)에서는 섬유축 방향으로 주름이 잡힌 줄무늬가 존재하는 것을 발견할 수 있다. 이러한 이유로는 높은 온도에서 섬유가 응고되면서 생성된 공소들이 방사시 섬유가 축방향으로 연신될 때 공소들도 축방향으로 힘을 받아 늘어나

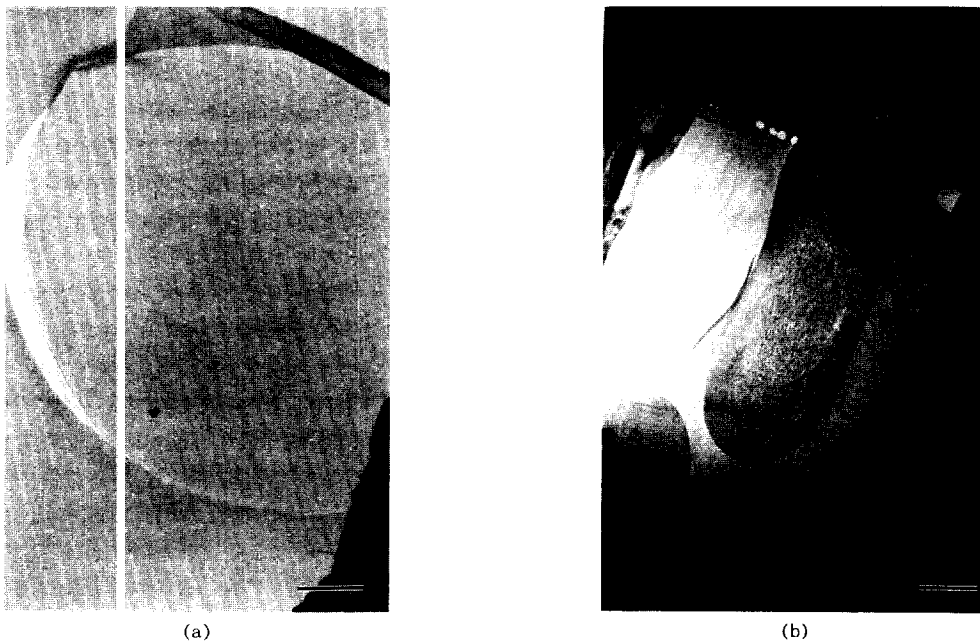


Fig. 2. Transmission electron micrographs of cross-sections of PAN-fibers. Coagulation temperature : 12 °C (a) and 50 °C (b). Bar : 1 μ m (a), 5 μ m (b).

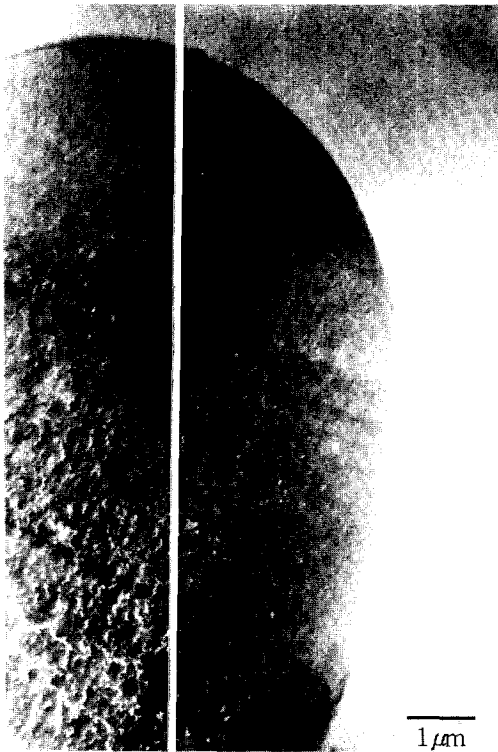


Fig. 3. Enlarged micrograph of Fig. 2 (b). Bar : 1 μ m.

면서 불규칙하게 PAN 섬유가 섬유소화를 일으켰기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 응고속 온도가 낮아지면 섬유가 균질하게 응고되어 치밀한 구조를 갖게 됨으로 표면의 주름은 적게 나타난다. 또한 TEM 사진의 비교로부터 본 연구에서 제조한 PAN 섬유 (Fig. 4(a))가 사관제품인 Courtele™ 섬유 (Fig. 5 (b))보다 표면구조가 월등히 우수함을 알았다.

이와 같은 PAN 섬유 표면의 불규칙적인 줄무늬, 섬유 내부의 불균질한 공소, 그리고 타원형의 섬유 형태 등은 모두 섬유의 결합을 나타내는 형태이다. 이러한 형태의 섬유에 응력이 가해질 경우, 결합부분에 응력의 집중현상이 일어나 그곳으로부터 전단파괴가 일어나게 되는 자명한 일이다. 이러한 PAN 섬유의 결합구조는 PAN 섬유를 가공하여 얻어지는 탄소 섬유에도 영향을 주어 탄소섬유의 여러 물성에도 부정적인 영향을 미칠 것은 분명하므로, 결합이 없는 PAN 섬유의 제조는 가장 중요하다고 할 수 있다.

PAN 섬유의 제조. PAN 섬유 표면의 레프리카

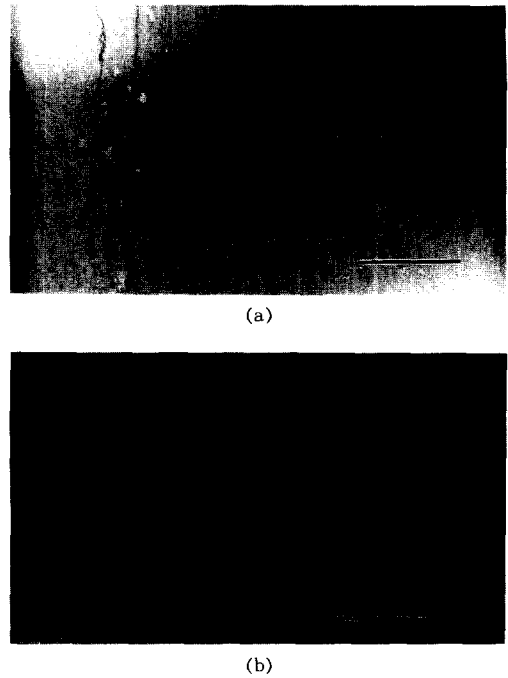


Fig. 4. Transmission electron micrographs of PAN-fiber surface coagulated at 0 °C (a), and its enlarged picture (b). Pt shadowed. Bar : 2 μ m (a), 1 μ m (b).

를 제조하는 도중에 때로는 섬유표면이 레프리카에 부착되어 떨어진 것을 TEM 관찰하는 도중에 종종 발견할 수가 있다. 레프리카와 함께 떨어져 나온 부분은 충분히 얇기 때문에 (<100 nm) 이것으로 부터 전자회절도를 얻을 수가 있다. Fig. 6(a)에 PAN 섬유를 180 °C에서 2배로 열연시킨 시료의 전자회절도를 나타내었다. 적도선상에 0.52 nm와 0.30 nm에 해당하는 뚜렷한 반사와 그 외부에 희미한 반사가 각각 보이고 자오선상에는 0.23 nm 부근에서 희미하게 넓은 범위에 걸쳐 있는 반사가 보인다. 적도선상의 0.52 nm와 0.30 nm를 각각 100반사와 110반사로 정의하면, PAN 분자들은 분자간 거리가 0.60 nm인 육방정계의 결정을 이루고 있음을 알 수 있다. 그리고 자오선상의 희미한 0.23 nm 부근의 피이크는 아크릴로니트릴기(-CH₂CH(CN)-)가 평면 trans zig-zag 구조를 하고 있을 경우의 한 주기에 해당하는 길이이다. 0.23 nm의 피이크로 보아 PAN 섬유내에서 분자들은 평균적으로 트랜스의 펼쳐진 (extended)

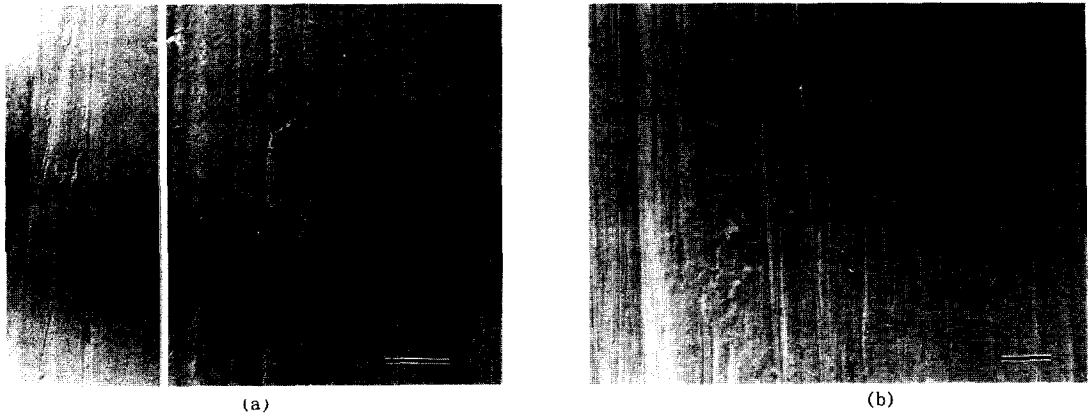


Fig. 5. Transmission electron micrographs of PAN-fiber surface coagulated at 35 °C (a) and Courttelle™ fiber (b). Pt shadowed. Bar : 1 μ m (a), 1 μ m (b).

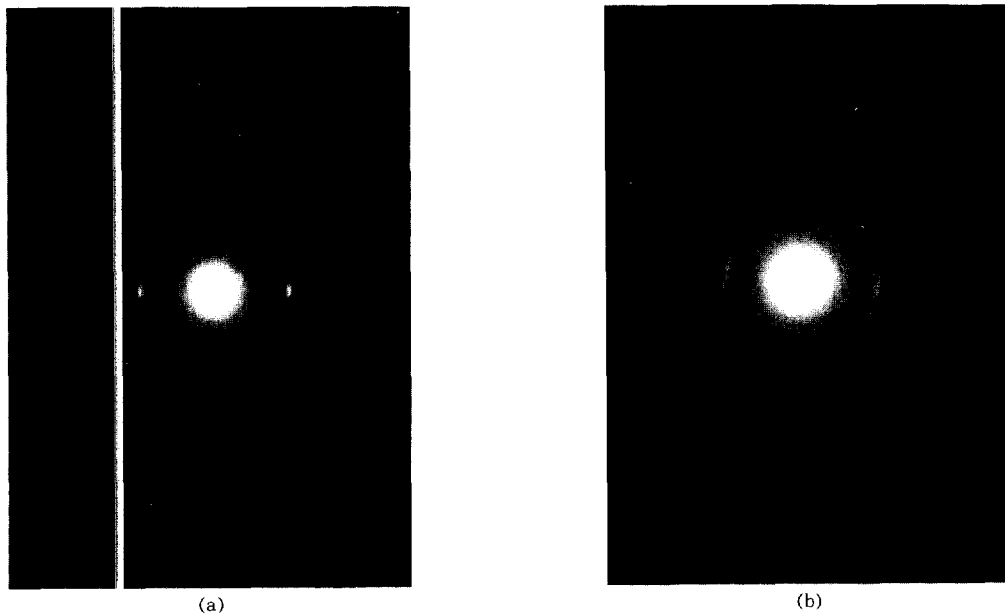


Fig. 6. Electron diffraction patterns of stretched PAN-fibers. (a) Two times drawn at 180 °C and (b) Courttelle™ fiber.

구조를 하고 있으나, 이 반사가 다른 적도선상의 반사에 비해 매우 희미하게 나타남으로 보아, PAN 반복단위의 배열의 규칙성은 매우 약한 것을 알 수 있다. 이는 라디칼 중합에 의해 얻어지는 PAN 고분자의 입체 규칙성의 결여에 기인한다고 생각한다.

이와 비슷한 결과로 이전의 X-선 회절을 이용한 연구에서^{8,10-13,18,19} PAN 분자사슬이 원통모양으로

되어 있고 이것이 평행하게 2차원적인 결정 또는 액정의 모양으로 충전되어 있다고 하였다. 그리고 적도선상의 반사가 아크가 아닌 뚜렷한 점의 형태로 나타나는데, 이것은 PAN 섬유내에 분자들이 섬유축 방향으로는 평행하게 매우 잘 배향되어 있음을 나타내는 결과이다.

본 연구에서 제조한 PAN 프리커서 섬유와 배향성

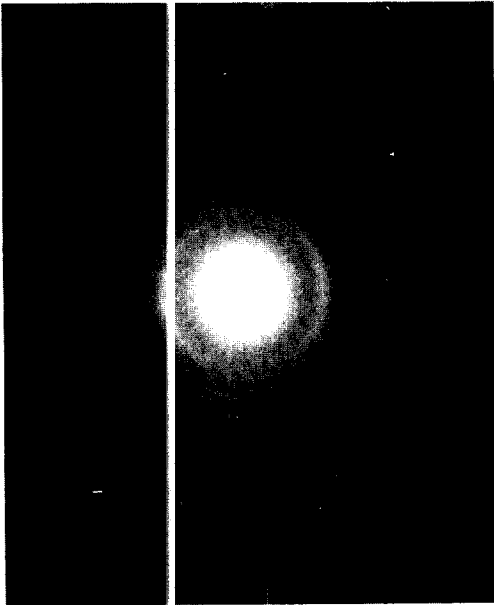


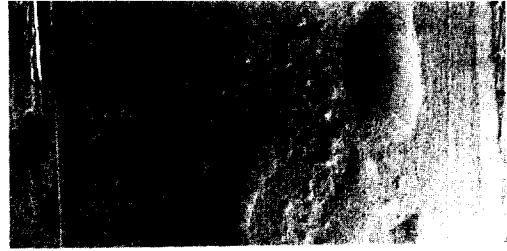
Fig. 7. Electron diffraction pattern of cross-section of PAN-fiber coagulated at 12 °C.

을 비교하기 위하여 시판제품인 Courtele™ 섬유의 전자회절도를 Fig 6(b)에 나타내었다. 회절피크는 같은 위치에 있으나, 그 모양은 아크(arc) 형태이다. 그러므로 Courtele™ 섬유보다 본 연구에서 제조한 PAN 섬유의 배향성이 더욱 우수함을 알 수 있다.

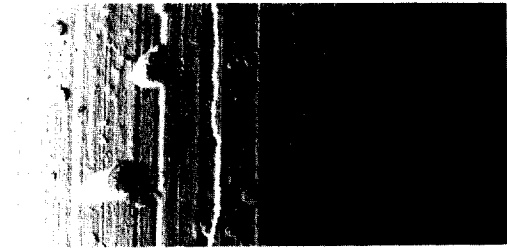
PAN 섬유축에 수직하게 절단하여 제조한 박막의 전자회절도를 Fig 7에 나타내었다. 사진에 원형으로 뚜렷이 나타난 반사가 PAN의 110반사에 해당한다. 110반사가 원형으로 나타나는 것으로 보아 PAN 분자들이 이루는 미세한 결정들이 섬유내에서 각 방향으로 고르게 분포하고 있음을 알 수가 있다.

열 안정화 섬유의 형태. Fig. 8(a), (b), (c)에 1, 1.5, 2배로 열연신한 PAN 섬유를 열 안정화한 시료의 표면 레프리카의 TEM사진을 나타내었다. 이들의 PAN 프리커서 섬유시료는 0 °C의 30% 용고속에서 방사하였다. Fig. 3(a)와 (b)에서 열 안정화 과정에서 표면이 부풀어 오르거나 불순물이 부착되는 등 표면이 많이 오염됨을 알 수가 있고, Fig. 8(c)에서 보면 표면에 작은 알갱이들이 형성되기도 하였다.

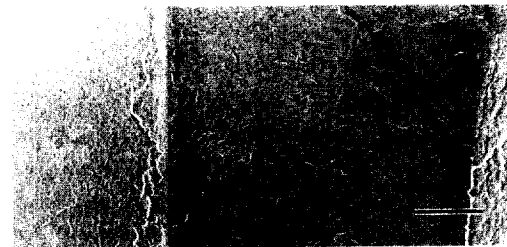
위의 조건으로 제조한 PAN 프리커서 섬유를 2배로 열연신하고 열 안정화한 시료의 단면사진을 Fig.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Transmission electron micrographs of replicas of pyrolyzed PAN-fibers. The PAN-fibers were coagulated in 30% DMSO/water solution at 0 °C and the fibers were drawn by (a) 1, (b) 1.5, (c) 2 times at 180 °C before thermal stabilization. Bar : 1 μm.

9(a)와 (b)에 나타내었다. 열 안정화후 PAN 섬유는 Fig. 9(a)처럼 원형을 유지하나, 일부 시료의 단면사진에서 Fig. 9(b)와 같이 놀랍게도 부분적으로 섬유의 내부가 비어 있음을 확인하였다. 섬유내부에 공동이 생기는 이유는 크게 프리커서 섬유의 결함, 또는 열 안정화 과정의 문제점 등 두가지로 생각할 수 있다. 급격한 열 안정화 공정이 일어난다면, 산소의 침투가 용이한 가장자리가 환화 등의 화학반응으로 빨리 수축되고 내부에서는 느리게 수축되기 때문에 섬유내부의 공동화가 일어날 수 있다. 또한 고온에서 장시간 열처리를 하므로, PAN 프리커서 섬유

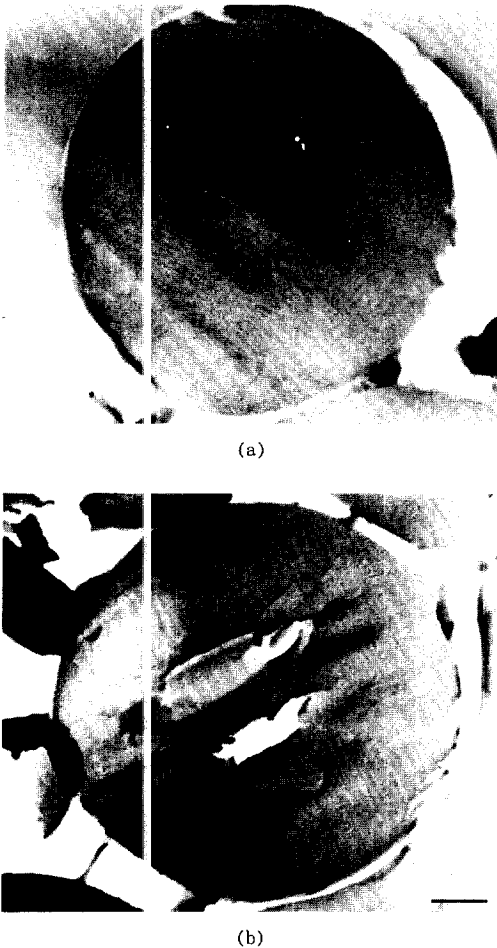


Fig. 9. Transmission electron micrographs of cross-section from pyrolyzed PAN-fibers. Some of the pyrolyzed PAN-fibers were found to have hollow structures in the central part of the fibers as show in (b). The PAN-fibers were coagulated in 30% DMSO/water solution at 0 °C, and were drawn by two times at 180 °C before thermal stabilization. Bar : 2 μm (a), 2 μm (b).

에 Fig. 3과 같은 불균질한 내부구조가 존재한다면, 내부와 외부의 구조적 차이에 의한 불균일한 반응으로 일어나 이러한 공동이 생성될 수도 있다고 생각된다. 공동의 발생을 방지하기 위하여는 우선 양질의 PAN 프리커서 섬유를 얻어야 한다. 이를 위하여는 위에 언급한 바와 같이 저온의 용고욕에서 서서히 용매를 확산시키고, 고연신비의 열연신 과정을 거쳐

PAN섬유의 내부를 더욱 치밀하게 하여야 할 것으로 생각된다. Fig. 9(b)와 같은 열 안정화 섬유의 내부 공동화의 보고된 예는 찾아 볼 수가 없었으며, 공동의 생성이유에 대하여는 차후 면밀한 연구가 진행되어야 한다고 생각한다.

그리고 열 안정화 공정에서 초기에 부여하는 장력을 적절히 유지하지 못한다면 환화로 인한 화학적 수축과 열연신으로 인한 물리적 수축을 최소화하지 못하므로 열 안정화후에는 불완전한 내부구조로 인하여 물성이 저하될 것이다. 이와는 반대로 과다한 장력을 부여한다면 분자쇄의 절단 등을²⁵ 초래하여 물성이 또한 저하될 것으로 생각된다.

Figs. 2와 9의 PAN 섬유를 절단하여 관찰한 TEM 사진에서 PAN 섬유가 고정용 에폭시 수지로 부터 일부 분리되어 있음을 발견할 수 있다. 이것은 에폭시 수지에 비해 PAN 섬유의 절단에 보다 큰 힘이 필요로 하므로, 절단필름의 일부 특히 에폭시 수지와 의 경계부분이 파괴된 것이다. 절단필름의 일부가 손상을 입어도 섬유의 전체형태의 관찰에는 큰 영향을 미치지 않았다.

열 안정화에 따른 구조의 변화. 이와 같은 조건으로 열 안정화한 시료의 레프리카와 단면 필름의 전자 회절도를 Fig. 10(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 10(a)의 열 안정화한 시료의 전자 회절도와 Fig. 6(a)를 비교하여 보면 열 안정화에 의해 PAN의 결정구조가 많이 파괴되었음을 알 수가 있다. Fig. 10(a)에서 연신 PAN 섬유의 적도선상에 나타난 110반사가 약해짐과 동시에 반사의 폭이 넓어졌으며, 면간격이 0.53 nm로 약간 확대되었다.

열 안정화한 섬유시료의 단면의 전자회절도를 나타낸 Fig. 10(b)에서 110반사는 Fig. 7과 비교해 많이 넓어졌으며, 무정형의 반사를 나타내는 새로운 희미한 반사들이 생겨남을 확인할 수 있다. 이것은 열 안정화 과정에서 PAN 섬유내에 존재하던 미결정들이 파괴가 일어나고, 방향족 사다리형 (ladder) 고분자 또는 탄소화가 완전히 되기 이전에 일시적으로 무정형의 상태로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다. 열 안정화가 더욱 진행됨에 따라 새로운 반사가 나타나며 PAN과 다른 결정구조로 변화한다. 이에 대한 X-선 회절을 이용한 연구결과의 보고는 다수 있다. 본 연구실에서도 전자회절도를 이용한 결정구조의

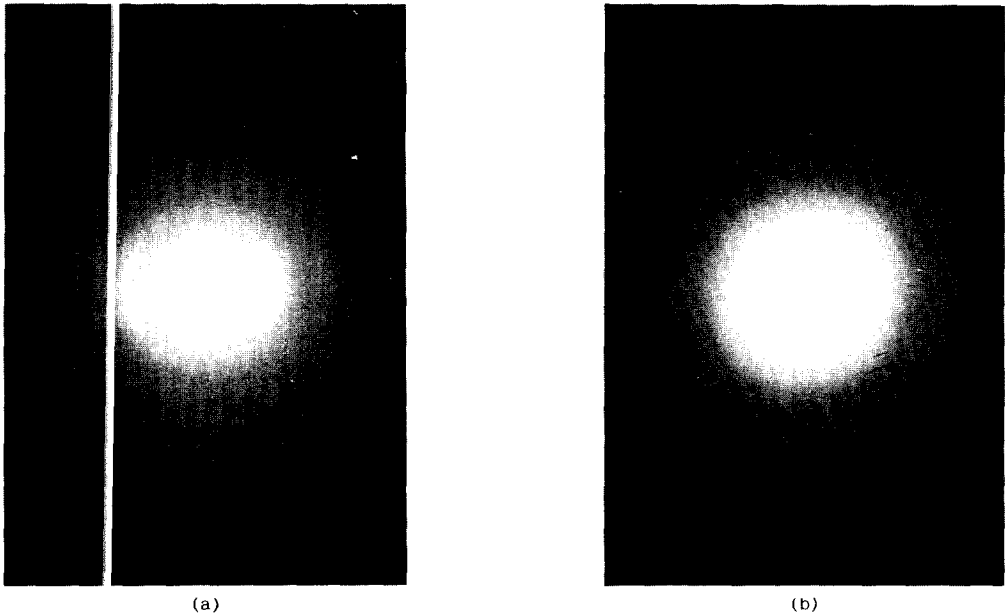


Fig. 10. Electron diffraction patterns from pyrolyzed PAN-fiber. (a) Replica of the surface and (b) cross-section of the fiber.

변화에 대한 연구를 진행하고 있으며 일부 얻어진 결과를 보고하였다.

결 론

본 연구에서는 건습식 방사법에 의한 PAN 섬유의 제조에 있어서 방사조건에 따른 구조를 고찰하여, 이에 따른 최적의 방사조건을 확립하고자 하였다. 그리고 탄소섬유의 제조에 있어서 가장 중요한 열안정화에 따른 구조변화를 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) PAN 섬유의 방사조건중 옹고육의 온도가 높을수록 섬유의 단면은 원형이 아닌 찌그러진 타원형의 형태로 되었고, 내부에는 미세한 공소들이 존재하는 불균질한 구조를 나타냈다. 또한 옹고육의 온도가 높을수록 섬유의 표면구조는 주름이 많이 잡히고 거칠은 모습으로 되었다. 따라서 표면이 부드럽고 내부구조가 치밀한 PAN 섬유를 제조하기 위해서는 저온의 옹고육에 방사해야 함을 알았다.

(2) Itaconic acid를 2% 포함한 PAN 섬유의 전자회절도의 분석으로부터, PAN 분자들은 분자간 거

리가 (a-축의 길이) 0.60 nm인 육방정계 결정모양으로 충전되어 있으나, 분자축 방향으로는 불규칙적이거나, 평균적으로 반복단위의 길이가 0.23 nm인 펼쳐진 구조를 하고 있음을 확인하였다. PAN 프리커서 섬유내에서 분자들은 섬유축 방향으로 매우 잘 배향하였다.

(3) 습식방사법으로 제조된 Courttelle™ 섬유에 비하여 본 연구에서 건습식방사법으로 제조한 PAN 섬유가 분자 배향성과 표면구조가 월등히 우수하였다.

(4) 열 안정화에 의하여 PAN의 결정구조의 파괴가 일어나고, 새로운 구조가 형성됨을 확인하였다. 그리고 열 안정화 과정에서 섬유의 표면이 오염됨을 발견하였다.

(5) 공소 등의 결함이 존재하는 PAN 방사섬유는 열 안정화 과정에서 섬유내부가 공동화될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 G7 과제의 위탁연구로 수행되었음을 알리며 이에 감사합니다.

참고문헌

1. A. Shindo, "Studies on Graphite Fiber", Report No.317 of the Government Industrial Research Institute, Osaka, 1961.
2. W. Johnson, I. N. Philips, and W. Watt, British Patent 1,110,701 (1968).
3. D. Grove, P. Dasai, and A. S. Abhiraman, *Carbon*, **26**, 403 (1988)
4. J. P. Craig, J. P. Knudsen, and V. F. Holland, *Text. Res. J.*, **3**, 435 (1962).
5. J. P. Knudsen, *Text. Res. J.*, **33**, 13 (1963).
6. J. P. Bell and J. H. Dumbleton, *Text. Res. J.*, **41**, 196 (1971).
7. J. P. Bell and J. H. Dumbleton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2402 (1970).
8. C. R. Bohn, J. L. Schaefer, and W. O. Statton, *J. Polym. Sci.*, **55**, 531 (1961).
9. J. Klement and P. Geil, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 1381 (1968).
10. V. F. Holland, *ibid.*, **43**, 572 (1960).
11. W. O. Statton, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 27 (1959).
12. W. P. H. Lindenmeyer and R. Hosemann, *J. Appl. Phys.*, **34**, 42 (1963).
13. G. Hinrichsen and H. Orth, *Koll. Z. Z. Polym.*, **247**, 844 (1971).
14. R. Stefani, M. Chebreton, M. Gamier, and C. Eyraud, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **251**, 2174 (1960).
15. V. F. Holland, S. B. Mitchell, W. L. Hunter, and P. H. Lindenmeyer, *J. Polym. Sci.*, **62**, 145 (1962).
16. W. Kast, "Landolt-Bornstein Tabellen", 6th Ed., vol. 4, p. 1050, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
17. S. B. Warner, P. R. Uhlmann, and L. H. Peebles, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1893 (1979).
18. O. P. Bahl, R. B. Mathur, and T. L. Dhama, *Mater. Sci. Eng.*, **73**, 105 (1985).
19. J. Schaefer, *Macromolecules*, **4**, 105 (1971).
20. C. Y. Liang and S. Krimm, *J. Polym. Sci.*, **31**, 513 (1958).
21. T. H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 589 (1991).
22. P. G. Rose, Ph. D. Thesis, University of Austin in Birmingham, U.K. (1971).
23. M. K. Jain and A. S. Abhiraman, *J. Mater. Sci.*, **22**, 278 (1987).
24. T. H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 707 (1993).