

라지투우 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유의 안정화 공정에서 열 거동

유성욱*** · 박세준* · 조한익* · 이성호* · 김환철** · 방운혁*** · 구분철*†

*한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 탄소융합소재연구센터

전북대학교 유기소재파이버공학과, *효성기술원

(2016년 6월 29일 접수, 2016년 8월 10일 수정, 2016년 8월 22일 채택)

Thermal Behavior in Stabilization of Large Tow PAN-based Carbon Fiber

Sung-Uk Yu***, Sejoon Park*, Han-Ik Joh*, Sungho Lee*, Hwan Chul Kim**,
Yun-Hyuk Bang***, and Bon-Cheol Ku*†

*Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composite Materials,
Korea Institute of Science and Technology, Wanju 55324, Korea

**Department of Organic Materials & Fiber Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

***Hyosung R&DB Labs, Anyang 14080, Korea

(Received June 29, 2016; Revised August 10, 2016; Accepted August 22, 2016)

초록: 본 연구에서는 폴리아크릴로니트릴계의 48000가닥(48 k) 라지투우 탄소섬유 제조를 위한 여러 안정화 공정 변수를 확인하고자 하였다. 이를 위해 탄소섬유 전구체 섬유의 토우 크기, 열 체류시간, 열 처리 온도, 공기흐름 방향 및 속도 등을 조절하였다. 안정화 공정 후 PAN 섬유는 사슬간 가교결합이 형성되며 아크릴로니트릴기가 고리화 반응을 하게 되는데 이때 공기의 섬유 침투가 최종 탄소섬유의 기계적 물성에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 또한 폴리아크릴로니트릴 섬유의 안정화 정도를 평가하기 위해 적외선 분광광도계(FIR), 원소분석기, 밀도 구배관 및 X-ray 회절분석기를 이용하였다. 48 k 토우 섬유의 안정화 산화공정을 최적화한 후의 산소 함량은 대략 10%, 밀도 값 1.40 g/cm³를 보였으며, 이때 탄소섬유의 인장강도는 2.5 GPa, 탄성률 214 GPa로 각각 측정되었다.

Abstract: In this study, we investigated stepwise stabilization process of 48 k filaments PAN precursor to observe thermal behavior of PAN fibers. We also controlled parameters such as oven temperature, air flow direction, velocity, thermal residence time, and tow size to optimize stabilization process for large tow carbon fibers. FTIR, elemental analyzer, density column, X-ray diffractometer were used to evaluate stabilization degree and chemical structural evolution during thermal stabilization. The oxidation process of PAN fibers makes cross-linking reaction more easier between intermolecular chains and induces cyclization reaction of acrylonitrile. In addition, the degree of air diffusion into fibers affects the mechanical properties of the final carbon fiber. The carbon fiber with ca. 10% of oxygen content and 1.40 g/cm³ of density showed the best mechanical properties with 2.5 GPa tensile strength and 214 GPa tensile modulus.

Keywords: carbon fiber, stabilization, mechanical properties, large tow, polyacrylonitrile (PAN).

서 론

탄소섬유는 주로 폴리아크릴로니트릴(PAN) 고분자와 석유 잔사유인 피치를 원료로 제조되는 90% 이상의 탄소원자로 구성된 섬유이다. 탄소섬유는 토우(tow) 사이즈에 따라 스몰 토우(small tow)와 48000가닥(48 k) 이상의 라지투우(large tow) 섬유로 구분되는데 토우 사이즈에 따라 용도와 제조원

가가 결정된다. 탄소섬유의 단위 무게당 가격은 생산성과 밀접한 관련이 있으며 48 k 토우 이상의 라지투우 탄소섬유는 높은 생산성으로 인해 제조원가가 낮다는 장점이 있다. 이러한 이유로 라지투우 탄소섬유는 풍력발전기 날개와 같은 저가 탄소섬유 복합소재 제조 시장에 적용되어지고 있으며 단 섬유(chopped fiber)는 여러 구조용 복합재료로도 사용되어지고 있다!

PAN 기반 탄소섬유는 탄소섬유 전구체 섬유를 200-300 °C 까지 안정화 처리한 후, 1000 °C 이상의 고온으로 열 처리하여 탄화시켜 제조하거나 1700 °C 이상의 흑연화 공정을 거쳐 고탄성계 탄소섬유를 제조하는 방법을 이용하는 것이 일반적

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cnt@kist.re.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이다.² 탄소섬유 제조 공정 중 가장 중요한 공정은 안정화 산화반응이라고 할 수 있으며, 이 공정에서 아크릴로니트릴기 (AN)의 고리화 반응으로 인해 과량의 발열반응이 일어나게 된다. 이를 억제하기 위해선 카복실기(carboxylic acid)를 함유한 이타콘산(itaconic acid) 같은 공단량체를 통해 PAN 고분자의 발생하는 열량을 줄임으로써 탄소섬유의 절사를 줄일 수 있고 또는 안정화 공정상에서의 제어가 라지토우 탄소섬유 제조에서는 절대적으로 요구된다.^{3,4,7,9}

안정화 산화반응을 통해 PAN 전구체 섬유는 나이트릴기의 고리화 반응, 산화, 탈수소화 그리고 분자 사슬간의 가교 결합이 이루어지며 이러한 반응으로 인해 탄화공정에서 열안정성을 유지하며 탄화공정을 거쳐 탄소섬유가 제조될 수 있게 된다.⁵⁻⁹

라지토우 PAN 섬유의 경우는 안정화 단계에서 스몰토우 섬유보다 더욱 심한 발열이 발생하여 부분적으로 섬유가 과열되는 현상이 쉽게 발생하게 된다. 이와 같은 과열의 발생은 연속식 안정화 공정에서 PAN 전구체 섬유의 섬유 사절을 일으키며 최종적으로 탄소섬유의 기계적 물성의 저하를 초래한다. 따라서 라지토우 PAN 섬유의 안정적인 생산을 위해서는 안정화 반응 동안 발생하는 발열을 제어하는 것이 중요하며 이를 위해 기체 분위기, 공기흐름 방향과 속도, 장력, 온도, 열 체류시간을 제어하여야 한다.¹⁰ 이 중 공기흐름의 방향과 속도는 섬유 다발 내부까지 효율적으로 산소가 침투하여 열 안정성있는 구조로 균일하게 변화시키는데 중요한 것으로 보이며 반응 중 생성된 열로 인한 섬유내부의 불균일한 온도 분포 차이를 최소화하기 위해 매우 중요하다. 또한 안정화 반응 동안 섬유에 가해지는 장력은 안정화 반응에 의한 섬유의 수축을 억제할 뿐만 아니라 Poisson ratio에 의해 섬유 다발의 굽기를 줄여줄게 하여 산소가 섬유내부의 중앙까지 균일하게 침투하는데 도움을 줄 수 있다.^{11,12}

라지토우 탄소섬유를 균일한 물성을 가진 연속 탄소섬유로 대량생산을 위해서는 라지토우 PAN 전구체 섬유의 다양한 조건에 따라 안정화 열 거동을 파악하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 48 k 라지토우 섬유를 안정화 온도, 열 체류시간, 공기흐름 방향 및 속도, 토우 크기를 각각 다르게 하여 다양한 조건별로 안정화 반응을 한 후 섬유의 기계적 물성을 평가하여 안정화 단계에서 PAN 섬유의 열적 거동과의 상관관계를 규명하고자 하였다.

실 험

탄소섬유 제조. 상용 PAN 섬유(M_w : 150000 g/mol)는 Bluestar(China) 12 k 다발 섬유를 사용하였다. 본 실험에서는 12 k 섬유를 48 k로 합사하여 실험하였다. 연속식 열 안정화 공정에서 열풍속도는 1.8 m/sec, 0.4 m/s로 각각 실험을 진행하였고 단계적으로 200 °C 온도에서부터 210, 220, 230, 240,

250, 260, 270 °C까지 열처리 하였다. 열 체류시간(t_R)은 12분, 20분, 30분으로 각각 롤러의 속도를 조절하여 진행하였다. 공기흐름 조건은 다방향으로 고정하여 진행하였고(단일 방향의 side flow와 top-down flow, 낮은 열풍속도 0.4 m/s에서는 48 k 토우 PAN 섬유가 230~240 °C 온도에서 부분적 과열로 인해 열화되어 더 이상 실험을 진행할 수 없었다.) 섬유 장력 조건은 3 kgf로 일정한 장력을 유지하며 연속식으로 안정화 처리하였다. 탄화 조건은 질소분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 1400 °C까지 가열 후 자연냉각시켜 주었다.

분석 방법. 산화된 PAN 섬유의 화학적 구조 변화를 알아보기 위해 Nicolet iS10 FTIR spectrometer(Thermo Scientific, USA) 장비를 사용하여 1000-4000 cm^{-1} 까지 ATR모드로 분석하였다. 산화된 PAN 섬유의 선밀도(denier)는 단일 섬유로 하여 FAVIMAT⁺(Texteco, Germany)를 통해 측정하였다. 탄소 섬유의 인장 물성은 FAVIMAT⁺을 gauge length: 25.4 mm, cross-head speed: 5 mm/min, load cell 210 cN으로 각각 15 개씩 측정하였다. 산화 PAN 섬유의 결정구조 변화는 XRD (SmartLab, Rigaku, Japan)를 사용하였고 2θ 범위 5°~50°까지 5°/min의 속도로 측정하였으며 acceleration voltage와 emission current는 각각 45 kV와 200 mA로 사용하였다. 산화 PAN 섬유의 밀도는 밀도 구배관(density gradient column, Ray-Ran TEST EQUIPMENT Ltd, United Kindom)을 사용하여 상온 25 °C에서 측정하였으며 컬럼 용액은 benzene과 tetrabromoethane 용액을 혼합하여 제조하였다. 산화 PAN과 발화된 PAN 섬유 다발의 단면을 전자현미경(SEM, S-4700, Hitachi)을 통해 20 kV Electron voltage에서 관찰하였다.

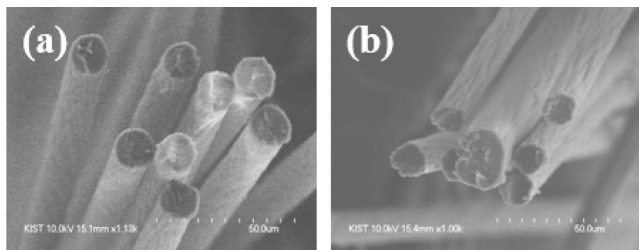
결과 및 토론

라지토우 PAN 전구체 섬유의 안정화 공정에서 공기흐름이 단일 방향(side 또는 top-down flow)이며 낮은 풍속, 짧은 열 체류시간(t_R)은 200-300 °C의 열 처리 온도 구간에서 과량의 열 방출을 일으키고 섬유 다발의 급격한 열화가 진행되어 섬유가 사절되었다. 따라서 PAN 전구체 섬유 내부의 높은 온도 분포차이를 줄이고 섬유 가운데 부분까지 균일한 산소 침투를 위해 1.8 m/sec 이상의 공기흐름 속도와 다 방향(side와 top-down 모두)에서 공기흐름을 조절해줌으로써 과열되는 현상을 조절하여 섬유 다발 내 발열을 제어하였다.

Table 1은 여러 안정화 공정 조건별 PAN 섬유의 밀도 값을 측정하였고 이를 통해 반응 정도를 판단할 수 있다. 48 k의 라지토우 PAN 섬유는 12 k 스몰토우 PAN 섬유보다 발열이 더욱 심화되어 안정적으로 제조하는데 어려움이 있었다. PAN 전구체 섬유의 밀도는 1.17 g/cm^3 이며 전구체 섬유를 공기 중에서 200~300 °C 온도 내에 열처리를 할수록 안정화 반응을 통해 산소함량의 증가와 함께 PAN 섬유의 밀도 값 또한 점차 증가한다. Bajaj와 Roopanwal은⁶ PAN 분자 내 나이

Table 1. Oxidized PAN Density for Various Stabilization Conditions (Tow Size, Air-flow, Residence Time, Air Flow Velocity)

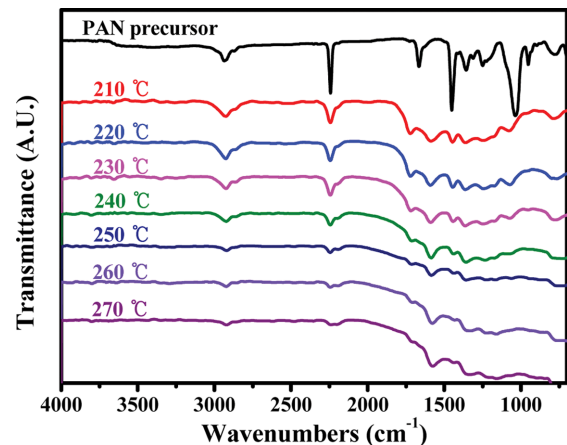
Sample	Oxidized PAN density (g/cm ³)						
	12 k	12 k	48 k	48 k	48 k	48 k	48 k
	Complex flow	Complex flow	Complex flow	Complex flow	Top-down flow	Side flow	Complex flow
	t_R : 12 min	t_R : 30 min	t_R : 12 min	t_R : 30 min	t_R : 30 min	t_R : 30 min	t_R : 30 min
	1.8 m/s	1.8 m/s	1.8 m/s	1.8 m/s	1.8 m/s	1.8 m/s	0.4 m/s
Precursor	1.17						
Stabilization temperature							
200 °C	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19
210 °C	1.20	1.21	1.20	1.22	1.21	1.21	1.21
220 °C	1.22	1.25	1.21	1.25	1.22	1.23	1.22
230 °C	1.25	1.28	-	1.28	1.24	1.25	1.24
240 °C	1.29	1.34	-	1.32	-	-	-
250 °C	1.31	1.37	-	1.37	-	-	-
260 °C	1.36	1.39	-	1.40	-	-	-
270 °C	1.39	1.43	-	1.44	-	-	-

**Figure 1.** SEM image of oxidized PAN fibers (a); burned fibers (48 k) (b).

트릴기의 고리화 반응으로 인해 인접한 분자사슬간의 결합이 이루어지고 더욱 조밀(pack)해져 안정화 PAN 섬유 밀도 값이 증가하는 것으로 보고하였다.

안정화 공정 이후 PAN 섬유와 발화된 섬유의 SEM 이미지(Figure 1)를 관찰해 보았다. 체류시간을 안정화 각 온도 구간에서 30분으로 조정된 경우(Figure 1(a)) 발화되지 않았으나 12분씩(Figure 1(b)) 처리한 경우는 발화에 의해 뭉쳐진 것을 확인하였다.

안정화 반응 동안 PAN 고분자의 구조는 고리화, 산화, 탈수소화, 분자간 가교결합 등 복잡한 반응을 통해 사다리 구조로 변화한다. Figure 2의 FTIR 스펙트럼으로 48 k 토우 PAN 전구체 섬유와 열 안정화 처리한 섬유의 고리화 반응 진척도를 예측할 수 있다. 반응 진척도(extent of reaction; EOR)는 PAN 전구체 섬유의 고리화 반응 정도를 의미하며 FTIR 스펙트럼을 통해 정량 평가할 수 있다. EOR의 범위는 0-1까지 측정하였고, 각각 1595-1600 cm⁻¹ C=N 피크와 2240 cm⁻¹

**Figure 2.** FTIR spectra of oxidized PAN fiber – 48 k.

나이트릴기(C≡N)의 세기 비율을 측정하여 계산하였으며 그 식은 다음과 같다.¹³

$$\text{Extent of reaction} = \frac{I_{1600}}{I_{2240} + I_{1600}} \quad (1)$$

안정화 처리 온도를 높일수록 나이트릴기의 피크 세기는 줄어들게 되고 1595-1600 cm⁻¹에서의 C=N 피크는 점차 증가하게 되어 EOR 값 또한 증가한다. Figure 3에서 보면 12 k 토우를 열 체류시간 12분으로 각 온도에서 안정화한 경우 안정화 처리를 할수록 EOR 수치는 250 °C의 온도까지 점차 증가하는 경향을 나타냈지만, 260 °C에서 EOR이 0.9에 도달한 뒤에 안정화 온도를 더욱 높였음에도 크게 증가하는 경향은

보이지 않았다. 반면에, 48 k 토우의 경우 열 체류시간이 12 분일 때, 220 °C까지 열처리하는 과정에서 섬유에 과열이 진행되어 EOR 수치가 급격히 0.6 가까이 증가하게 되고 밀도 값 또한 증가하였지만 섬유가 쉽게 발화되었다.

단계적 안정화 공정에서 열 체류시간(t_R)을 30분으로 하였을 때, 섬유의 발화가 진행되지 않고 EOR 0.9, 밀도 1.40 g/cm³까지 증가하였다. 안정화 온도를 높일수록 산화 PAN 섬유의 밀도 값의 증가는 안정화 반응 진척도(EOR)와 산소함량의 증가와 유사한 경향을 보인다. 안정화 과정 중 산소 확산이 진행될수록, 산소함량(%)은 점차 증가하게 되고 이에 따라 산화 PAN 섬유의 밀도 값 또한 증가한다. 230-240 °C의 온도에서 발화되었던 대부분의 발화된 라지토우 PAN 섬유의 밀도는 1.25 g/cm³ 보다 낮았고, 산소 함량이 6% 이하를 보였다. 안정화 과정에서 산소 함량은 분자 사슬간 가교결합 반응을 이루는데 중요한 역할을 하며 PAN 구조가 열안정성을 가진 내열화된 사다리 형태의 구조를 형성하는데 있어 많은 영향을 보여준다.¹⁴⁻¹⁷ 또한 과량의 안정화 처리를 할 경우 분자 사슬간의 가교결합이 효율적으로 이루어지지

않아 최종 탄소섬유 물성저하를 야기한다.¹⁴⁻¹⁷ Figure 4에서 48 k 토우 산화된 PAN 섬유의 선밀도(linear density, denier)는 안정화 처리 온도를 높일수록 점차 증가하게 되고 산소함량도 증가하는 경향을 보인다. 공기 분위기에서 단계적 안정화 처리를 할 경우 섬유 내부로의 산소 침투에 의해 산화 PAN 섬유의 선밀도가 점차 증가하였다.¹⁸ 48 k 토우가 230 °C의 온도 부근에서 발화되지 않은 샘플의 경우 산소함량이 대략 6%로 측정되었으며 이는 산소가 분자사슬간 가교결합 반응을 야기하여 내열화된 구조로 전환하는데 도움을 주어 섬유가 사멸되지 않고 단계적으로 안정화가 더욱 진행된 것이라 판단된다.

Figure 5의 X-ray 회절 패턴을 보면 PAN 전구체 섬유의 2θ 회절피크 값이 각각 17°(100) hexagonal plane과 29.5°에서의 (110) 결정면에서 섬유의 결정성으로 인해 나타나는 두 개의 피크를 보였고 안정화 처리를 더욱 진행할수록 전구체 섬유의 결정구조가 점차 변화하여 (100) 결정면과 (110) 결정면 두 개의 피크가 점차 줄어들다가 25.5° (002) 결정면에서 폭 넓은 pre-graphitic 피크가 형성됨을 알 수 있다.¹⁹

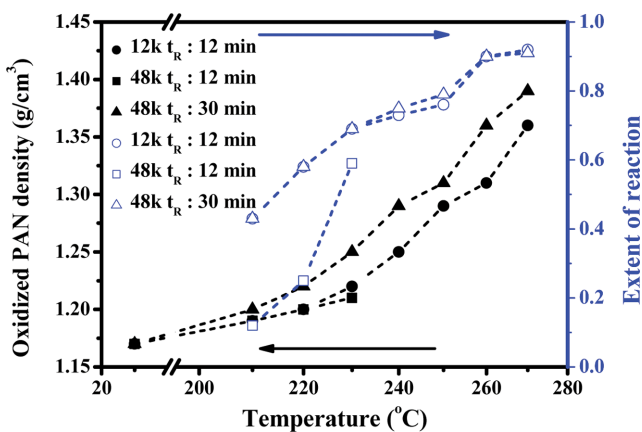


Figure 3. Density and EOR (%) of oxidized PAN fiber.

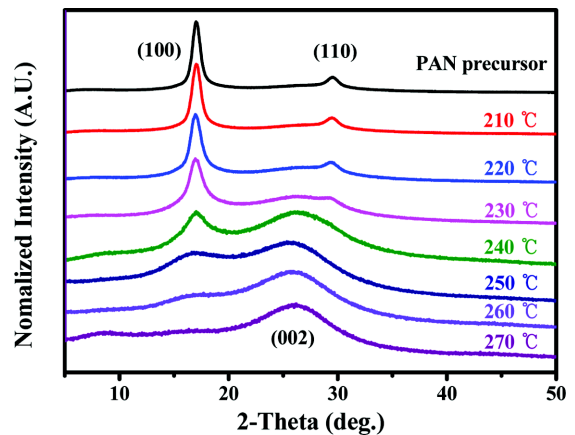


Figure 5. X-Ray diffractogram of oxidized PAN fiber - 48 k.

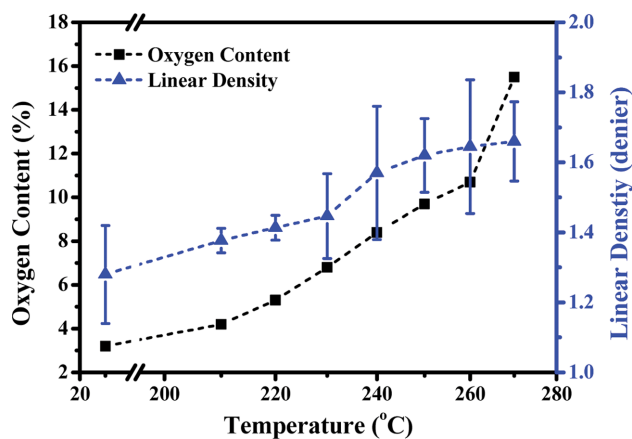


Figure 4. Oxygen content and denier of oxidized PAN fiber - 48 k.

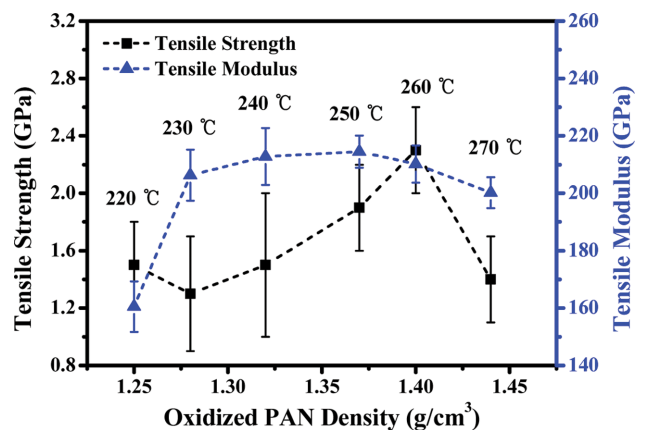


Figure 6. Mechanical properties of carbon fiber - 48 k.

최적화된 안정화 온도와 시간을 알아보기 위해 48 k 안정화 PAN 섬유와 밀도와 최종 탄소섬유의 기계적 물성의 상관관계를 Figure 6에 나타내었다.

200와 210 °C로 각각 안정화 처리한 샘플은 밀도가 1.25 g/cm³, 산소 함량이 5% 미만으로 탄화 수율이 낮아 인장물성 측정 시 쉽게 부서지는 경향이 있어 측정이 불가하였다. PAN 안정화 섬유의 산소함량이 낮을 때, 질소 분위기 하에서 1000 °C이상의 고온으로 탄화하여 탄소섬유로 제조할 경우 PAN 섬유의 급격한 발열로 인해 탄화 공정에서 열분해가 일어나게 되어 결국 최종 탄소섬유 수율이 떨어지고 인장강도 또한 현저히 낮아지게 되는 문제점이 발생한다.¹⁵ 안정화 처리를 하여 밀도 값이 증가할수록 인장 물성 또한 증가하지만 밀도 값이 1.44 g/cm³, 270 °C 이상의 온도에서는 산소의 함량이 16% 이상인 것으로 보이며 과량의 안정화 반응으로 인해 분자 사슬간의 가교반응이 효율적으로 진행되지 않아 탄소섬유의 기계적 물성저하를 보이는 것으로 판단된다. 260 °C 까지 안정화 처리한 섬유가 밀도 값이 1.40 g/cm³일 때, 가장 높은 인장강도 2.5 GPa, 탄성률 215 GPa을 보였다.

결 론

라지토우 48 k PAN 전구체 섬유를 연속식 안정화로를 사용하여 단계적 안정화 반응을 한 뒤 탄소섬유를 제조하였다. 48 k 토우섬유는 안정화 공정 중에서 짧은 안정화 체류시간, 낮은 공기흐름속도, 단일 방향의 공기흐름 조건의 경우 230 °C 이하의 낮은 온도구간에서도 쉽게 발화되는 것을 관찰하였다. 48 k PAN 섬유의 안정화 반응 정도를 평가하기 위해 EOR와 산소함량, 밀도, 선밀도 상관관계를 각각 분석하였다. 섬유의 발화를 제어하기 위한 조건을 분석한 결과 산소함량 6%, 밀도 1.25 g/cm³, EOR 0.75 이상이 되어 함을 알 수 있었으며 이 섬유를 이용하여 최적 조건을 찾아 탄소섬유로 제조하였을 경우 인장물성이 향상되는 것을 확인하였다. 라지토우 탄소섬유 제조공정 중 안정화 단계에서 발생하는 열을 효율적으로 제거하고 생산성 및 탄소섬유의 물성을 극대화하기 위해서는 공기주입 및 열풍을 효율적으로 관리하는 것이 무엇보다 중요한 것으로 보인다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유 사업 및 산업통상자원부 탄소밸리 R&D 지원 사업(과제번호 R0000689)의 재원으로 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. P. Morgan, *Carbon Fibers and Their Composites*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
2. M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1421 (2007).
3. O. K. Park, J. H. Kim, S. H. Lee, J. H. Lee, Y. S. Chung, J. K. Kim, and B. C. Ku, *Polym. Korea*, **35**, 472 (2011).
4. E. Fitzer and D. J. Müller, *Carbon*, **13**, 63 (1975).
5. T. H. Ko, H. Y. Ting, and C. H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 631 (1988).
6. P. Bajaj and A. K. Roopanwal, *J. Macromol. Sci-Pol. R.*, **37**, 97 (1997).
7. S. Dalton, F. Heatley, and P. M. Budd, *Polymer*, **40**, 5531 (1999).
8. J. Brandrup and L. H. Peebles Jr., *Macromolecules*, **1**, 64 (1968).
9. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1091 (1971).
10. M. G. Dunham and D. D. Edie, *Carbon*, **30**, 435 (1992).
11. H. G. Chae, M. L. Minus, A. Rasheed, and S. Kumar, *Polymer*, **48**, 3781 (2007).
12. T. H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1949 (1991).
13. Y. Zhu, M. A. Wilding, and S. K. Mukhopadhyay, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3831 (1996).
14. Y. Xue, J. Liu, and J. Liang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 219 (2013).
15. A. Gupta and I. R. Harrison, *Carbon*, **34**, 1427 (1996).
16. S. W. Lee, H. Y. Lee, S. Y. Jang, S. M. Jo, H. S. Lee, and S. Lee, *Carbon Lett.*, **12**, 16 (2011).
17. S. Lee, J. Kim, B. C. Ku, J. Kim, and Y. Chung, *Carbon Lett.*, **12**, 26 (2011).
18. M. Ji, C. Wang, M. Y. Bai, M. Yu, and Y. Wang, *Polym. Bull.*, **59**, 527 (2007).
19. R. B. Mathur, O. P. Bahl, J. Mittal, and K. C. Nagpal, *Carbon*, **29**, 1059 (1991).