

이타콘산을 함유한 폴리아크릴로니트릴 공중합체의 섬유제조 및 그 물성에 관한 연구

신익기, 이신희, 박수민

부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

아크릴로니트릴(PAN) 섬유는 내일광성, 내약품성, 워시 앤 웨어 등이 우수할 뿐만 아니라 가볍고 따뜻하면서 외관과 촉감이 좋으므로 주로 양모섬유 대용품으로 사용되어 편성물, 인조모피 등의 의류용 소재로 많이 사용되고 있었다. 한편 PAN 섬유를 적절히 처리한다면 훌륭한 탄소섬유의 전구체가 된다는 사실이 알려진 이래 많은 특허와 논문들이 원료 PAN 섬유의 구조와 조성 그리고 공정의 최적화를 통한 탄소섬유의 품질개선에 연구와 개발을 집중하여 왔다.

탄소섬유용의 다양한 전구체섬유 중에서 PAN섬유는 높은 탄소 수율과 최종 제품의 구조의 가공 유연성 때문에 폭넓은 수용성을 가진다.

최종 탄소섬유의 품질은 전구체 섬유의 품질에 의해 크게 좌우된다. 대부분의 PAN계 전구체 섬유는 아크릴로니트릴(AN)이 90% 이상 함유된 PAN공중합체로부터 만들어진다. 전구체으로써 적정 비율의 공단량체를 가진 PAN 공중합체는 PAN 순수고분자로 제조하는 것보다 우수한 품질의 탄소섬유 제조가 가능하다. 수%의 공단량체의 도입은 고분자 세그먼트의 내부 이동도를 증가시키며, 특히 본 연구에서 공단량체로 사용한 이타콘산(IA) 공단량체는 니트릴기의 고리화를 개시할 수 있기 때문에 산화공정동안 고리화의 산화개시온도를 감소시키고 그리고 방사성을 개선시킨다.

PAN 섬유는 PAN에 매달려 있는 니트릴기 사이의 강한 극성인력 때문에 열에 의한 용융 유동성이 부족하여 매우 강한 극성을 갖는 용매에 용해, 용액방사하여 섬유를 형성시키며, 그 중 가장 일반적인 방법이 습식방사이다. 한편 습식방사에 비하여 섬유형성의 고속화, 도프의 고농도 방사, 높은 제트연신이 가능한 건·습식 방사가 고강도 섬유인 케블라 및 탄소섬유 제조와 같은 특수섬유제조에는 적합한 공정이다.

본 연구에서는 상기의 우수한 성질을 부여할 수 있는 공단량체로서 이타콘산이 함유된

탄소섬유 전구체용 PAN 공중합체에 있어서, 용매제인 염화아연 수용액에서의 건·습식방사에 의한 섬유제조 및 그 섬유의 역학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 공중합체의 제조

이타콘산이 함유된 아크릴로니트릴의 공중합체는 Sodium sulfite - Sodium chlorate의 산화 환원 촉매를 개시제로 하고, 아크릴로니트릴, 메틸아크릴레이트, 그리고 이타콘산을 중합 공급 단량체로 하는 3원 공중합으로 60% ZnCl₂수용액을 용매로 하여 용액중합을 하였으며, 섬유제조에 필요한 다량의 중합체를 얻기 위하여 연속 중합계에서 중합하였다. 중합체의 확인은 적외선분광기(FTS-65, Digilab Division Co.)를 사용하여 KBr 펠릿법으로 분석하였다. 중합물의 조성 및 정량분석은 원소분석기(EA MT-3, Yanaco Co., Ltd.) 및 적외선 분광기 흡수피크에 의한 ODR(Optical Density Ratio)법으로 조사하였다. 한편 중합체의 고유점도는 35℃의 DMF용액에 용해한 중합체의 유동시간을 측정하여 원포인트법에 의하여 계산하였다. 또 중합체의 분자량분포(Mw/Mn)는 Waters, 150CV GPC에 의해 30℃의 DMF를 사용하여 측정하였다.

2.2 방사

얻어진 공중합체의 극한 점도(Intrinsic viscosity)는 2.0(일반 의류용은 1.35~1.45)이었으며, 공중합체 용액의 중합체 농도는 10.5%였다. 이 공중합체 용액의 미반응 단량체 및 촉매 등을 감압 제거 한 후 진공 탈포한 도프를 방사원액으로 사용하였다.

방사원액의 용액방사는 Fig. 1과 같은 건·습식 방사시스템에서 연속적으로 행하였으며, 노즐 직경이 0.12mm, 공수가 300인 노즐을 사용하여 약10mm의 공기층을 통과하여 1차 응고속에서 6m/min로 토출시켜 19m/min로 권취한 다음, 2차 응고속 및 열수 연신속에서 연신하여 최대 연신비(섬유 형성능) 등을 검토하였으며, 연신하여 얻은 섬유의 물성을 비교·분석하여 최적 방사조건을 제시하였다.

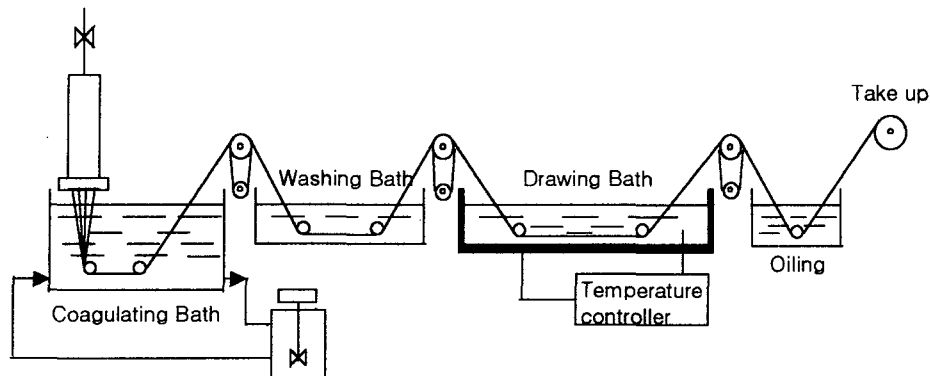


Fig. 1. Schematic diagram of dry-jet wet spinning system.

2.3 섬유 물성 측정

섬유의 직경은 현미경으로 측정하였으며, 섬유의 밀도는 사염화탄소(CCl_4)와 톨루엔의 혼합액으로 제조된 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 섬도 및 강신도 측정은 Tensilon(Model Vibrodyn, CRE type, Lenzing Co.)으로 측정하였으며, 단섬유 시료의 길이는 20mm, 인장속도는 20mm/min의 조건으로 시험하여 20개의 평균치를 취하였다. 열적특성 분석은 DSC(Differential Scanning Calorimeter, DSC7, Perkin Elmer System)를 사용하여 얻었으며, 측정조건은 Air purge하에서 10°C/min의 승온속도로 하였다. 점탄성 거동은 섬유시료를 Rheovibron(DDV-01FP Orientec.)에 의해 승온 속도 10°C/min으로 측정하였다.

3. 결과 고찰

3.1 방사원액의 점도 특성

습식방사를 포함한 본 연구의 건·습식방사의 경우 나이론, 폴리에스테르와 같은 섬유형성의 용융방사와는 달리 고점도 상태로는 섬유를 형성할 수가 없다. 일반적인 용액방사에 적합한 점도를 찾기 위한 PAN고분자 용액의 점도 거동의 고찰이 선행되어야 하므로 PAN고분자의 농도변화에 따라 점도를 측정하였다(Fig. 2). Fig. 2에서 알 수 있듯이 PAN고분자 농도가 증가함에 따라 점도는 10.5%까지는 완만히 증가하는 점도의 안정성을 보이지만 10.5%를 초과하는 경우 급격한 점도상승을 보이고 있어 불완전한 점도변화 때문에 섬유형성이 곤란할 것으로 판단된다. 한편 섬유의 인장특성을 포함한 기계적 특성향상을 위해서는 고농도의 방사원액에 의한 섬유형성이 요구된다. 따라서 섬유 물성 향상과 섬유형성 안정성의

양쪽 측면을 고려하여 PAN고분자의 농도와 점도가 결정되어야 하므로 이 연구에서는 농도 10.5%가 적합할 것으로 사료된다.

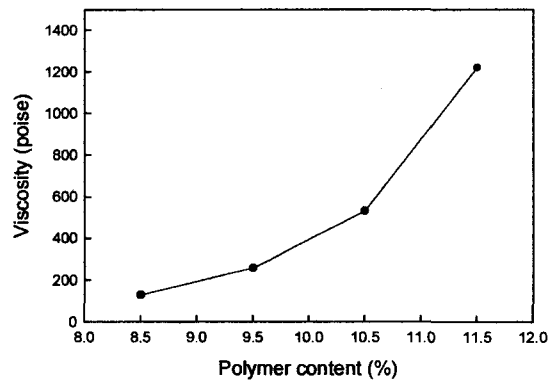


Fig. 2. Relationship between polymer content and viscosity of dope.

3.2 응고속 특성이 섬유형성능 및 섬유 물성에 미치는 영향

Table. 1은 응고속의 온도에 따른 전구체 섬유의 강도 및 비중측정 결과를 나타낸 것이다. 이 Table로부터 응고속의 온도가 낮을수록 강도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자용액의 용액방사에 있어서 섬유의 강도는 응고속의 온도가 낮을 때 증가한다. 응고속의 온도가 낮으면 응고속도는 낮아지며, 그 결과 스킨과 코어의 구분이 감소되어 섬유내의 미세기공이 감소하기 때문에 섬유가 치밀해진다. 본 연구에서의 건·습식 방사에서도 상기 이론에 기인하여 응고속의 온도가 낮아질수록 강도가 증가하였을 것으로 사료되며 이것은 Table. 1의 섬유의 비중측정 결과와도 잘 일치한다.

Table 1. Relationship between coagulation bath temperature and mechanical properties of PAN precursor.

C.B. Temp. (°C)	Tensile Strength (g/de)	Elongation (%)	denier	density (g/cm ³)
4	10.32	11.6	1.2	1.175
8	8.54	13.7	1.2	1.170
12	7.11	15.1	1.2	1.161

Table. 2는 염화아연 수용액의 농도와 전구체섬유의 인장강도 및 비중의 관계를 나타내는데, 응고욕 온도 9~10℃, 도프온도 40℃에서 염화아연수용액농도 33%일 때, 인장강도 및 비중이 최고값을 보였다. 염화아연 수용액의 농도가 33% 이하의 경우 농도가 낮아질수록 도프원액의 용매농도와 응고욕의 용매농도의 농도차는 더욱 커지는 것에 기인한 빠른 응고속도에 의한 강도저하를 확인 할 수 있으며, 반면 염화아연수용액 농도가 33% 이상의 경우 농도가 증가할수록 도프원액의 용매농도와 응고욕의 용매농도의 농도차가 적어져 상분리 속도 감소에 의한 섬유 형성능이 감소하며 본 연구에서 상분리 임계농도로 생각되어 지는 37% 이상에서는 상분리가 거의 이루어지지 않아 응고사조를 얻는데 어려움이 있다.

Table 2. Relationship between zinc chloride concentration in coagulation bath and mechanical properties of PAN precursor.

ZnCl ₂ concentration in C.B. (wt. %)	Tensile Strength (g/de)	Elongation (%)	denier	density (g/cm ³)
25	8.17	13.9	1.2	1.168
30	9.47	12.9	1.2	1.172
35	10.32	11.6	1.2	1.175
40	6.88	15.4	1.2	1.159

Table 3. Mechanical properties of PAN precursor for Nozzle draft.

Nozzle Draft	Tensile Strength (g/de)	Elongation (%)	denier	density (g/cm ³)
1.9	7.83	15.4	2.8	1.164
2.5	8.97	13.2	1.9	1.169
3.2	10.32	11.6	1.2	1.175
4.0	9.78	13.5	0.8	1.171

3.3 겔 연신 특성이 섬유형성능 및 섬유 물성에 미치는 영향

겔상태, 즉 방사 도프의 응고이전 상태에서 행해진 연신은 완전히 응고된 섬유의 연신보다 더 좋은 배향을 보이는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유 때문에 겔섬유는 응고속도를 천

천히 낮추기 위해 다양한 조성의 응고혼합액을 포함하는 서로 다른 욕조를 통과하여 만들어 지며 보다 높은 배향도를 나타낸다. **Table 3**은 겔 연신배율에 따른 인장특성 및 점도를 나타낸 것이다. 응고속도를 낮추어 노즐에서 연신배율 즉 겔 상태에서 연신배율 3.2배까지는 연신 배율이 증가할수록 겔 사조의 직경이 감소하고, 토우의 양호한 분자배열을 수행해 최종 전구체 섬유 강도를 향상시킨다. 한편 연신배율이 3.2배를 초과하는 경우 인장 특성이 감소함을 보이며 이것은 과도한 연신에 의한 섬유의 사절 및 넥킹 현상에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

탄소섬유 전구체용으로서 염화아연 수용액속에서 중합한 PAN 공중합체의 섬유제조와 그 물리적 성질에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 건·습식방사에 가장 적합한 도프의 점·도는 폴리머 농도가 10.5%일 때의 약 500 poise 전후였다.
2. 겔 연신 가능한 적정 응고속의 농도는 약 33%의 염화아연수용액 이었다.
3. 겔상태인 응고속에서의 적정 연신비는 3.2배 였다.

5. 참고문헌

1. Shindo, A., Governm. Ind. Res. Inst., Osaka, Japan, Report Nr., 317(1961).
2. Watt, W. and Johnson, W., *Nature*, **257**, 210(1975).
3. Morita, K., Miyachi, H., and Hiramatsu, T., *Carbon*, **19**, 11(1981).
4. Mueller, D. J., PhD thesis, University of Karsruhe, FRG(1973).
5. A. K. Gupta, D. K. Paliwal and Pushpa Bajaj, *Macromol. Chem. phys.*, **C31**(1), 1-89(1991).
6. O. P. Bahl, R. B. Mathur, and K. D. Kundra, *Fibre Sci. Technol.*, **15**, 147(1981).
7. S. Otani, K. Okuta, and H. S. Matsuda, *Carbon Fibre*, Kindai Henshu, p. 107, Tokyo, Japan, 1983.