

산화에 의한 Acrylonitril계 Copolymer

섬유의 수축과 신장

權 寧 倍* · 金 鴻**

Young Bae Kwon* Hong Kim**

1. 서 론

Acrylonitril계 Copolymer 섬유는 Copolymer의 조성 및 함량에 따라서 여러종류가 있으나, 본 연구에서 사용한 섬유는 Polyacrylonitril [PAN] 섬유로 MA [Methylacrylate] 6%, ITA [Itaconic Acid] 1%를 함유한 Copolymer로서 고급품질의 탄소섬유를 제조하는 원료섬유이다.

탄소섬유는 인장강도, 탄성율, 내약품성, 내열성이 우수하며, 금속재료에 비해서 가볍기 때문에 섬유강화복합재료의 형태로 산업용으로 사용될 뿐만 아니라, 스포츠용품 및 레저용품의 재료로 널리 이용되고 있다.

탄소섬유의 제조공정은 열처리온도에 따라서 산화공정, 탄화공정 및 흑연화공정으로 구분되는데 대기분위기에서 산화공정의 열처리시간은 전체열처리공정의 80% 이상을 차지하며, 산화공정의 열처리조건(Prestretching ratio, 열처리온도, 열처

리시간, 열처리시의 장력 등)에 의해서 탄소섬유의 물성이 크게 좌우되므로 산화공정의 열처리시간을 단축시키면서 양질의 탄소섬유를 제조하기 위한 공정개발연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 탄소섬유의 물성에 영향을 미치는 산화공정에서의 조업변수를 최적화할 필요가 있는데, 이는 이론 및 실험에 의해서 탄소섬유의 물성과 각조업변수의 조업조건과의 상관관계로부터 최적조건을 구하게 된다.

산화공정에서 PAN 섬유는 열처리온도가 증가함에 따라서 Entropy Shrinkage와 Reaction Shrinkage가 일어나는데, Reaction Shrinkage는 PAN 섬유의 열분해반응이 진행됨에 따라서 PAN의 분자구조가 변화되므로서 일어난다. Entropy Shrinkage는 Polymer의 열적성질에 의해 일어나는 단순한 열수축으로 생각할 수 있다. 또 PAN 섬유를 열처리하는 과정에서 섬유에 걸여준 장력의 영향으로 수축이 완화된거나 신장이 일어나게 되며, 열처리시 PAN 섬유는 수축 혹은 신장의 정도에 따라서 분자결

* 昌原本所 公害防止設備室長, Head of Anti-pollution Lab.

** 昌原本所 公害防止設備室, Member of Anti-pollution Lab.

정의 배향도가 향상되며, 배향도가 우수할수록 탄소섬유의 인장강도 및 탄성율이 높기 때문에 산화공정에서 PAN섬유를 수축 혹은 신장시키는 일은 양질의 탄소섬유를 제조하는데 중요한 역할을 하게 된다.

따라서 산화공정에서 PAN섬유의 수축과 신장에 대한 조업변수의 영향을 고찰하여 PAN섬유의 수축 혹은 신장을 조업변수의 함수로 Modeling 하였으며, 이 Model 식에 의해서 적정조업범위를 예측할 수 있었다.

2. 이론적 고찰

산화공정에서 PAN섬유의 수축은 열처리온도와 열처리시간에 의해서 영향을 받으며, 신장은 Prestretching ratio와 장력에 의해서 영향을 받으므로 열처리시 PAN섬유의 신장은 수축 Model과 신장 Model의 Combination에 의한 Bimodality에 의해서 해석될 수 있다. 따라서 PAN섬유의 외형적인 신장률 ϵ 는 수축율 (ϵ_c)과 신장율 (ϵ_{el})의 차이에 의해서 나타나므로 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\epsilon = \epsilon_{el} - \epsilon_c \dots\dots\dots (1)$$

식 (1)에서 수축률 ϵ_c 는 식 (2)와 같이 Entropy Shrinkage (ϵ_e)와 Reaction Shrinkage (ϵ_r)의 합으로 표현되며, 신장률 (ϵ_{el})은 장력 (T_e), Prestretching ratio (Pr) 및 원사의 Loose ratio (Lr)의 함수로 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\epsilon_c = \epsilon_e + \epsilon_r \dots\dots\dots (2)$$

$$\epsilon_{el} = f(T_e, Pr, Lr) \dots\dots\dots (3)$$

2.1 신장률

PAN섬유의 Loose ratio는 PAN의 방사 조건에 따라 섬유의 비틀림 및 꾸부러진 정도에 의해서 차이가 있는데, 이 느슨한 섬유는 약

간의 힘에 의해서 곧 구부러진 부분이 퍼지게 되며, 이로 인하여 섬유의 길이는 길어지나 섬유의 탄성에 대해서는 영향을 미치지 않는다. 또 산화공정의 예비 열처리과정에서 PAN분자의 배향도를 향상시키기 위하여 섬유를 신장시키는데, 이를 Prestretching이라 칭하며, 예비 열처리과정에서 PAN의 신장률은 Prestretching ratio와 Loose ratio의 함수로 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\epsilon_{pr} = \frac{Pr - Lr}{1 + Lr} \dots\dots\dots (4)$$

또 고체에 장력 ($T_e = F/S$)를 작용시키면 장력의 방향으로 고체의 길이가 늘어나는데, Foole's Law에 의해서 식 (5)와 같이 표현된다.

$$F/S = Y \cdot \frac{\Delta L}{L} \dots\dots\dots (5)$$

$$\epsilon_{el} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{Y} F/S = C \cdot T_e \dots\dots (6)$$

식 (6)은 식 (5)를 신장률의 항으로 표현한 것이며, 식 (5)와 (6)에서 F는 섬유에 작용시킨 Force (kg)이고 S는 섬유의 단면적 (mm^2)이며 Y는 Young률 혹은 탄성률이다. 식 (6)에서 비례상수 C는 Young률의 역수이며, 예비 열처리과정에서의 신장률 ϵ_{pr} 과 열분해반응의 정도에 의해서 영향을 받게 된다. 그러나 열분해반응에 의한 영향은 식 (2)의 수축률에 포함되므로 식 (6)의 비례상수 C에 대한 열분해반응의 영향은 무시할 수 있다. 따라서 식 (6)은 식 (7)과 같이 표현될 수 있다.

$$\epsilon_{el} = f(\epsilon_{pr}) \cdot T_e \dots\dots\dots (7)$$

2.2 수축률

식 (2)의 Entropy Shrinkage (ϵ_e)는 원료섬유의 조성 및 제조공정에 의해서 영향을 받는 단순열수축이므로 산화공정의 열처리조건에

해서 거의 영향을 받지 않으므로 산화공정에 Entropy Shrinkage ϵ_r 는 일정한 값을 는 것으로 생각되며, Reaction Shrinkage (ϵ_r)은 열분해반응에 의한 분자구조변화에 해서 일어나므로 열처리온도 (T)와 열처리시 (t)의 함수로 식 (8)~(10)과 같이 표현된다. 230℃ 등온열처리과정

$$-\ell_n = \left(\frac{1 - \frac{1}{2} \epsilon_r}{1 - R_o} \right) = K \cdot t \quad \dots\dots\dots (8)$$

230℃ 이상의 비등온열처리과정에서

• $0 < \frac{dT}{dt} < 0.1$ 일 때

$$-\ell_n \left(\frac{1 - \frac{1}{2} \epsilon_r}{1 - R_o} \right) = [9.5539 \times 10^{-4} + 1.6385 \times 10^{-2} \left(\frac{dT}{dt} \right)] \cdot t \quad \dots\dots\dots (9)$$

• $0.1 \leq \frac{dT}{dt} < 1$ 일 때

$$-\ell_n \left(\frac{1 - \frac{1}{2} \epsilon_r}{1 - R_o} \right) = 9.5539 \times 10^{-4} \cdot t \cdot \exp [2.697 \left(\frac{dT}{dt} \right) + 1.655] \quad \dots\dots\dots (10)$$

식 (8)~(10)에서 α 는 산화공정에서 PAN 섬유에 의한 Cyclization 반응이 100% 일어나도 열처리하였을 때, 실험에 의해서 측정되는 Reaction Shrinkage의 상대적인 값이고, R_o 는 등온 및 비등온열처리를 하기 위해서 일정한 온도까지의 온도를 상승시키는 동안에 일어나는 Cyclization 반응의 결과로 나타나는 Relative Cyclization Grade의 초기값이며, K는 230℃ 등온열분해반응의 반응속도정수이다.

식 (8)~(10)은 식 (11)~(13)과 같이 Reaction 반응의 결과로 나타나는 Relative Cyclization Grade의 초기값이며, K는 230℃ 등온열분해반응의 반응속도정수이다.

식 (8)~(10)은 식 (11)~(13)과 같이 Reaction Shrinkage (ϵ_r)의 항으로 표현된다.

식 (8); 230℃ 등온열처리시

$$\frac{\epsilon_r}{\alpha} = 1 - (1 - R_o) \exp^{-k \cdot t} \quad \dots\dots\dots (11)$$

식 (9); $0 < \frac{dT}{dt} < 0.1$ 일 때

$$\frac{\epsilon_r}{2} = 1 - (1 - R_o) \exp \{ -9.5539 \times 10^{-4} \cdot t - 1.6385 \left(\frac{dT}{dt} \right) \cdot t \} \quad \dots\dots\dots (12)$$

식 (10); $0.1 \leq \frac{dT}{dt} < 1$ 일 때

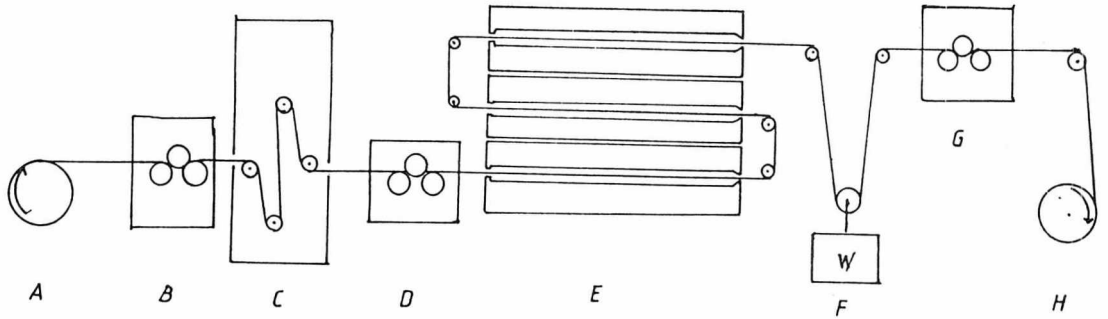
$$\frac{\epsilon_r}{2} = 1 - (1 - R_o) \exp \{ -9.5539 \times 10^{-4} \cdot t \exp [2.697 \left(\frac{dT}{dt} \right) + 1.655] \} \quad \dots\dots\dots (13)$$

따라서 Reaction Shrinkage를 예측할 수 있다.

3. 실험

3.1 실험장치 및 실험재료

실험장치는 Pilot plant 규모로 개략도는 그림 1에 나타냈다. 그림 1에서 A는 원료섬유를 연속으로 풀어 주는 장치이며, B, D, G는 Triple roller로 삼중로라에 섬유를 물린 후 로라의 회전에 의해 섬유를 연속적으로 진행시킬 수 있는 장치인데 로라의 회전속도를 임의로 변속시킬 수 있도록 제작되었다.



- A : Take - off
 B, D, G : Triple roller
 C : Dryer
 E : Electric Furnace
 F : Tension Control Unit
 H : Take-up
 W : Load

그림1. SCHEMATIC DIAGRAM OF EXPERIMENTAL APPARATUS

C는 공기순환식 건조기이며, E는 전기가열식 산화로이다.

산화로는 300 ℃까지의 온도범위에서 로내의 온도를 상승 혹은 유지시킬 수 있도록 제어장치가 부착되어 있으며, 온도 분포를 변화시킬 수 있도록 여러구간으로 등분되어 있다.

F는 연속처리시 섬유에 작용하는 장력을 일정하게 유지하도록 Damcing roller가 상·하로 이동될 수 있도록 설치하였으며, H는 열처리된 섬유를 연속적으로 감을 수 있는 장치이다.

실험에 사용된 원료섬유는 Acrylonitril 계 Copolymer 섬유로 성분 및 조성과 섬유의 물성은 표1과 2에 나타냈다.

표1. Components & Composition of PAN Fiber

COMPONENT	MOLECULAR WEIGHT	WT %	MOLE %
PAN	65.07	93	95.2
MA	86.09	6	4.3
ITA	130.10	1	0.5

* PAN의 MOLECULAR WEIGHT는 CYCLIZATION 반응에 의해서 단일 환구조를 형성할 수 있는 UNITE MONOMER의 분자량임.

표2. Physical Property of PAN Fiber

Density	[Gr/cm ³]	1.20
Denier [Gr./9KM-Fiber]		1.12
Number of Filament		12000
Cross Section Area of a Filament	[mm ²]	1.039×10 ⁻⁴
Tensile Strength	[MN/m ²]	695.4
Young Modulus	[GN/m ²]	12.7
Extension at break	[%]	16.1

3.2 실험방법

그림 1과 같은 장치에 실을 걸은 후 섬유를 연속으로 진행시키면서 로의 온도를 상승시킨다. 로의 각구간의 온도를 일정하게 유지하고, Load에 의해 장력을 조절한 후 PAN 섬유를 열처리하는데 삼중 로라구동장치 B와 D의 회전속도차에 의해서 Prestretching ratio를 조종하였으며 Tension control unit의 Damcing roller의 위치가 일정하게 유지될 수 있도록 삼중 로라구동장치 G를 변속시켜 삼중 구동로라 장치 D와 G의 속도비에 의해서 산화공정에서의 Elongation 및 Shrinkage를 측정하였다.

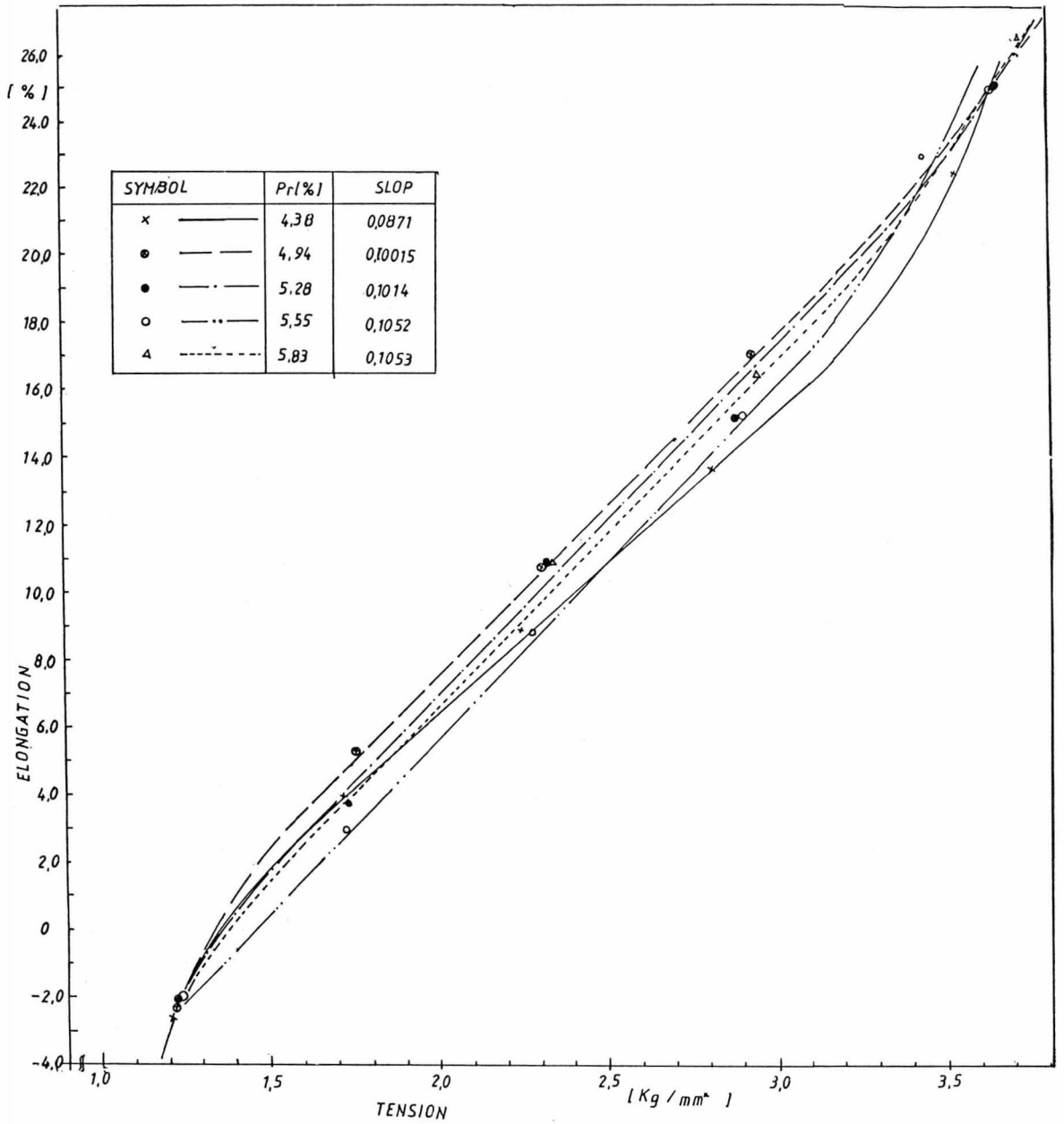


그림2. Relation between Elongation and Tension

표3. Physical Property of Heated Fiber

Pr (%)	Load (kg)	Density [gr/cm ³]	Denier [gr/9000m-Fiber]	Diameter ×10 ⁻³ [cm]	Elongation %	Tension [kg/mm ²]	Remark
4.38	15	1.453	1.355	1.1486	-2,612	1,206	Feeding velocity [mm/min.] 74.4
	20	1.45	1.267	1.1116	3,979	1,717	
	25	1.45	1.210	1.0866	8,819	2,247	
	30	1.436	1.149	1.0639	13,512	2,812	
	35	1.44	1.043	1.0248	22,339	3,536	
5.55	15	1.436	1.307	1.1348	-1,894	1,236	89.8
	20	1.426	1.238	1.1084	2,836	1,727	
	25	1.426	1.171	1.0777	8,777	2,284	
	30	1.430	1.108	1.0472	15,206	2,903	
	35	1.430	1.039	1.0138	22,922	3,440	
5.28	15	1.450	1.324	1.1367	-1,961	1,232	100.1
	20	1.443	1.247	1.1056	3,632	1,736	
	25	1.440	1.164	1.0694	10,767	2,319	
	30	1.440	1.120	1.0489	15,206	2,903	
	35	1.430	1.024	1.0067	24,994	3,664	
4.94	15	1.423	1.309	1.1409	-2,335	1,223	108.8
	20	1.433	1.224	1.0991	5,235	1,757	
	25	1.430	1.160	1.0713	10,767	2,311	
	30	1.43	1.099	1.0425	16,972	2,929	
	35	1.43	1.029	1.0091	24,843	3,647	
5.83	25	1.43	1.149	1.0663	10,819	2,333	117.4
	30	1.428	1.093	1.0407	16,338	2,929	
	35	1.43	1.007	1.9980	26,506	3,729	

4. 결과 및 고찰

산화공정에서 열처리된 산화섬유의 물성 및 열처리조건은 표3에 나타냈다. 표3에서 Diameter는 밀도와 Denier로부터 식(14)에 의해 계산한 값이며, Tension은 열처리 후의 원사직경과 Load에 의해서 계산하였다.

$$\text{Diameter } d = \left(\frac{4 \cdot \text{De}}{\pi \cdot \rho \cdot 900000} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (14)$$

Elongation은 PAN섬유의 직경은 수축 혹은 팽창에 의해서만 변화한다는 가정하에서, Pre-stretching 후의 원사직경을 기준으로 계산하였다.

표 3의 Elongation 과 Tension과의 관계는 그림 2에 나타냈다. 그림 2 그래프에서 Tension이 $1.6 \text{ kg/mm}^2 \sim 3.1 \text{ kg/mm}^2$ 범위에서 Elongation은 Tension에 대한 1차선형관계가 존재하나, 1.6 kg/mm^2 보다 작은 영역과 3.1 kg/mm^2 보다 큰 영역에서는 곡선으로 나타나는데 1.6 kg/mm^2 이하의 영역에서는 Reaction Shrinkage의 영향이 크게 미치는 것으로 생각되며 3.2 kg/mm^2 이상인 경우에는 PAN섬유의 Tension에 대한 Elongation이 지수함수형태로 증가하는 경향을 나타냈다.

그리고 Tension이 $1.6 \text{ kg/mm}^2 \sim 3.1 \text{ kg/mm}^2$ 인 범위에서 직선의 Slop는 Prestretching ratio가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 거의 유사한 Prestretching ratio에서는 섬유의 진행속도가 빠를수록 동일한 Tension에서 Elongation이 Shift되는 경향을 나타내고 있는데 이는 섬유의 진행속도가 빠를수록 일정한 길이의 로에서 열처리되는 시간이 짧기 때문에 Cyclization 반응의 진행정도가 낮아 Cyclization 반응에 의한 Reaction Shrinkage가 작게 일어난 것으로 추정된다.

Tension $1.6 \text{ kg/mm}^2 \sim 3.1 \text{ kg/mm}^2$ 인 범위에서

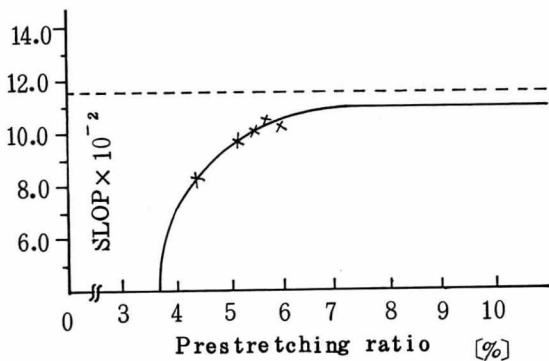


그림 3. Relation between SLOP and Pr. ratio

Prestretching의 영향을 고찰하기 위하여 그림 2의 Slop와 Prestretching ratio의 관계를 그림 3에 나타냈다.

그림 3에서 Prestretching ratio에 대한 Slop의 증가율이 Prestretching ratio가 7% 이상일 때 현저히 감소하므로, Pr.이 7% 이상인 영역에서 산화과정에서의 Prestretching에 대한 영향이 거의 일정하게 된다.

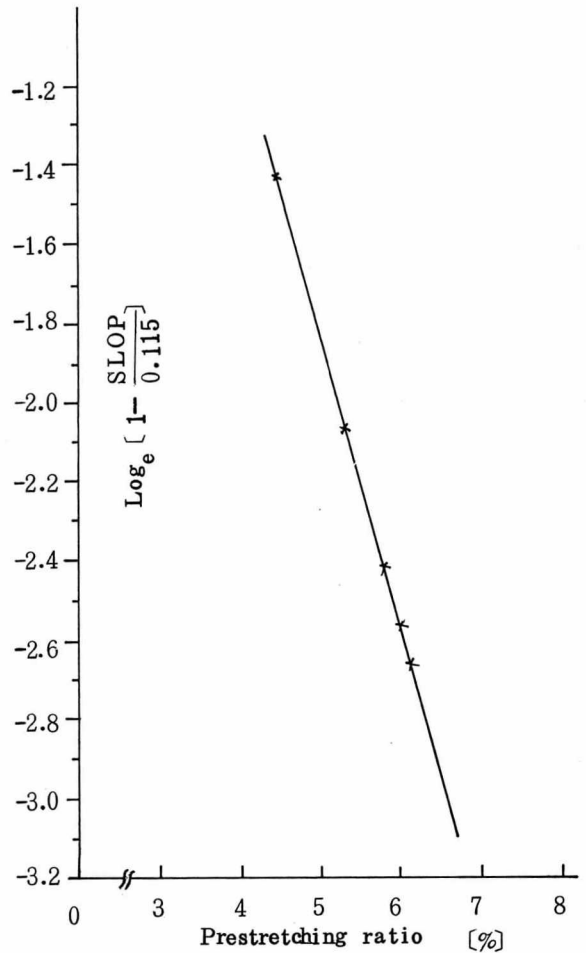


그림 4. $\text{Log}_e \left[1 - \frac{\text{SLOP}}{0.115} \right]$ VS. Prestretching ratio

또 Prestretching ratio 와 그림 2의 slop 와의 함수관계를 고찰하기 위하여 slop를 $\text{Log} \left[1 - \frac{\text{Slop}}{0.115} \right]$ 로 변환시켜 $\text{Log} \left[1 - \frac{\text{Slop}}{0.115} \right]$ 와 Prestretching ratio 와 관계를 그림 4에 나타냈다.

그림 4의 Slop와 절편으로부터 식 (5)와 같이 Slop(그림 2 참조)를 Prestretching ratio 와 Loose ratio, Lr의 함수로 표현된다.

$$\text{Log} \left[1 - \frac{\text{slop}}{0.115} \right] = -1.12323 \times 10^2 [\text{Pr} - 0.033576] \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{Slop} = 0.115 [1 - e^{-1.12323 \times 10^2 (\text{Pr} - 0.033576)}] \dots\dots\dots (16)$$

Tension이 1.6~3.1 kg/mm² 인 범위에서 Tension에 의한 Elongation은 식 (7)로 표현되며, Overall elongation은 식 (1)로 표현되므로

식 (1)에 식 (7) 과 식 (16) 을 대입하면 식 (17) 과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \text{Overall elongation} \\ \epsilon = \text{Te} - 0.115 [1 - e^{-1.12323 \times 10^2 (\text{Pr} - \text{Lr})}] \\ + \epsilon_r \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Lr} &= 0.033576 \\ 1.6 \leq \text{Te} &\leq 3.1 \text{ kg/mm}^2 \end{aligned}$$

식 (17)에서 Reaction Shrinkage ϵ_r 은 식 (11), (12) 혹은 (13)에 의해서 실험조건에 따라서 예측되므로 따라서 식 (17)에 의해 조업조건 변화에 대한 수축 혹은 신장의 정도를 예측할 수 있다.

5. 결 론

- 1) 산화공정에서 PAN섬유의 길이 변화는 열분해반응에 의한 Reaction Shrinkage 와 Tension에 의한 Elongation으로 해석될 수 있다.
- 2) Tension이 1.6 kg/mm² 이하인 경우에는 Cyclization 반응에 의한 Reaction Shrinkage 가 지배적으로 영향을 미치며
- 3) Tension이 3.1 kg/mm² 이상인 경우에는 Elongation이 지배적인 영향을 미친다.
- 4) Tension이 1.6 kg/mm² 인 영역에서 Elongation은 Tension에 대해 1차 선형함수관계가 있으며, Prestretching ratio. 가 7%이상인 경우 Elongation은 Prestretching ratio의 변화에 대해서 거의 영향을 받지 않는다.
- 5) Tension이 1.6 kg/mm² ~ 3.1 kg/mm² 인 영역에서 신장률은 식 (17) 과 식 (11), (12), (13)에 의해 예측할 수 있다.