

PMDA-ODA poly(amic acid) 용액의 전기방사에 의한 폴리이미드계 탄소섬유 웹의 제조

최영옥, 임대영, 변성원, 양갑승*

한국생산기술연구원, *전남대학교 응용화학공학부

Preparation of Poly(imide)-based Carbon Fiber web from PMDA-ODA Poly(amic acid) solution

Yeong Og Choi, Dae Young LIM, Sung Weon BYUN, Kap Seung YANG*

Technical Textile Research Team, Korea Institute of Industrial Technology, Ibjang, CheonAn, Korea

*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National Univ., KwangJu, Korea

1. 서론

폴리이미드(poly(imide), PI)는 반복 단위 내에 이미드 그룹을 함유하고 있는 고분자로 매우 강한 물리적인 특성을 지니며 열적 및 화학적 안정성이 매우 큰 고분자이다[1-4]. 그러나 이는 대부분이 불용·불융하기 때문에 프리커서인 poly(amic acid) (PAA) 용액 상태에서 어느 특정한 형태로 가공한 후 열적 혹은 화학적 방법에 의해 이미드 구조로 전환시켜준다. PAA 용액에 사용되는 용매로는 N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), N,N-dimethyl-formamide(DMF) 등과 같이 비등점이 높은 극성 용매들이 사용되어진다.

한편 정전기 방사법은 고분자 용융체 또는 고분자 용액에 고전압의 전기장을 가하여 정전기적인 힘에 의해 초극세 섬유를 제조할 수 있다[5-8]. 이러한 정전기 방사는 제조 장치가 매우 간단하고, 제조 공정이 쉬운 경제적 이점을 지니며, 많은 종류의 고분자 용액에 적용가능하며 특히, 적은 양의 고분자를 이용해서 섬유를 생산할 수 있다. 또한 제조상의 특성에 기인하여 매우 가늘고 균일한 직경의 섬유를 얻을 수 있으며 높은 비표면적과 기공도를 지니는 부직포를 제조할 수 있다. 그러나 이 방법은 생산성이 낮다는 안고 있는 실정이다.

본 연구에서는 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)를 tetrahydrofuran(THF)와 메탄올(MeOH) 혼합용액에서 중합하여 PAA 프리커서 용액을 제조한 후, 정전기 방사에 의해 submicron의 직경을 지니는 섬유 웹을 제조하였다. 얻어진 PAA 웹을 열에 의한 이미드화를 통해 PI 웹을 제조하였고, 이를 탄소화 과정을 통해 PI계 탄소섬유 웹을 제조하였고, 각각의 특성들을 살펴보았다.

2. 실험

THF/MeOH (8/2, w/w) 혼합 용매에 PMDA (Aldrich)를 용해한 후 같은 몰수의 ODA (Aldrich)를 첨가하여 용액중합에 의해 12 wt% PAA 프리커서 용액을 제조하였다. 제조된 PAA 프리커서 용액을 정전기 방사 장치를 이용하여 20g/h의 토출 속도로 섬유 웹을 제조하였다. 웹내에 잔존하는 용매의 제거와 동시에 이미드화를 위해 30 - 350℃의 범위내에서 열처리하여 PI 웹을 제조하였다.

PI 웹을 흑연판 사이에 적층시켜 불활성 분위기의 전기로에서 700 - 2200℃에서 1시간 동안 탄소화 과정을 행하였다. 모든 시료들은 최종 열처리 온도에 의해 구분되어지며, 그 예로 PI-1000의 경우는 1000℃에서 1시간 동안 탄소화 과정을 거친 시료를 의미한다. 전체적인 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

상업적으로 시판되는 PAA 용액은 상대적으로 비등점이 높은 NMP 혹은 DMAc 용매를 사용하며 이들로부터 전기방사를 시도하였으나 용매의 증발이 용이하지 못해 섬유가 형성되지 못하였다. 본 연구

에서 사용된 THF/MeOH 용매는 낮은 비등점 (약 66°C)을 지녀 방사과정 중에서 쉽게 증발되었다. 제조된 12 wt% PAA 용액의 고유점도는 25°C에서 1.413 dl/g였으며 Fig. 2와 같이 non-Newtonian 거동을 보였다.

PAA 프리커서 용액으로부터 정전기 방사에 의해 제조된 PAA 웹(Fig. 3(a))과 이미드화 과정을 통해 제조된 PI 웹(Fig. 3(b))의 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 웹을 구성하는 섬유는 평균 직경이 2 μm 내외였으며, 이미드화에 의해 섬유의 직경이 약간 감소하였으며, 이미드화는 약 81%의 수율로 진행되어졌다. 웹의 충전 밀도는 방사시 권취 속도에 의존하며 권취 속도의 증가에 따라 충전 밀도가 증가되어졌다.

방사된 웹의 DSC 분석으로부터 용매의 증발 온도와 이미드화 발생 온도를 알 수 있으며 이 결과로부터 이미드화 온도를 설정하였다(Fig. 4). Fig. 4에서 2개의 흡열피크를 관찰할 수 있으며, 50-125°C의 온도 범위에서 웹내에 잔존하던 용매가 제거되어지고, 이후 150-250°C에서 탈수 및 폐환에 의한 이미드화가 발생함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 열중량 분석에서도 확인할 수 있었다(Fig. 5). PAA 웹의 경우 중량의 변화가 50-100, 250-250, 550-650°C의 3개의 영역에서 각각 관찰되며, 이는 각각 용매의 증발, 이미드화의 발생, 연소 혹은 탄소화에 의한 중량 감소로 설명되어진다. 반면 PI 웹의 경우 용매의 증발에 의한 중량 변화 곡선이 나타나지 않고 탄소화(질소 분위기) 혹은 연소(공기 분위기)에 의한 중량 변화만 나타내고 있음을 알 수 있으며, 이미드화가 진행에 의해 발생하는 중량변화가 없는 것으로 보아 이미드화가 잘 진행되어졌음을 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 6은 아르곤 분위기하에서 700, 800, 900, 1000°C에서 1시간 동안 탄소화 과정의 수율 변화를 보여주고 있다. 열처리 온도의 증가에 따라 수율이 감소하는 경향을 보이나 1000°C에서도 50% 이상의 상대적으로 높은 탄화 수율을 보임을 알 수 있다.

탄소화를 거친 섬유 웹의 전자현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. PI 웹에 비해 섬유의 직경이 약간 감소하여 약 1 μm 내외임을 알 수 있다. 100°C에서 탄소화를 거친 섬유 웹의 경우 2.5 S/cm의 상대적으로 높은 전기전도도를 지녔으며, 이는 전극재료로 사용되어 우수한 특성을 보일 것으로 기대된다.

4. 결론

THF/MeOH 혼합용매하에서 용액중합에 의해 합성된 12 wt%의 PMDA-ODA PAA 프리커서 용액을 13-15 kV의 전압을 가하여 정전기 방사에 의해 극세 섬유 웹을 제조하였다. PAA 웹으로부터 81% 정도의 수율로 이미드화하여 PI 웹을 제조하였고, 탄소화 과정을 통해 높은 수율로 PI계 탄소섬유 웹을 제조하였다. 제조된 웹은 높은 전기전도도를 지니며 유연한 특성을 지녀 전극재료로 사용되어 우수한 특성을 보일 것으로 기대된다.

참고문헌

1. S.H. Hsiao, Y.J. Chen, *European Polymer Journal*, **38**, 815-828 (2002).
2. P.M. Hergenrother, K.A. Watson, J.G. Smith, J.W. Connell, R. Yokota, *Polymer*, **43**, 5077-5093 (2002).
3. S.K. Park, R.J. Farris, *Polymer*, **42**, 100087-100093 (2001).
4. S.W. Jeong, H.S. Lim, *Synth. Met.*, **123**, 183-187 (2001).
5. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, T.C. Beck Tan, *Polymer*, **42**, 261-272 (2001).
6. A. Jaworek, A. Krupa, *Journal of Aerosol Society*, **30**(7), 873-893 (1999).
7. Y.M. Shin, M.M. Hohman, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, *Polymer*, **42**(25), 9955-9967 (2001).
8. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B.S. Hsiao, B. Chu, *Polymer*, **43**, 4403-4412, (2002).

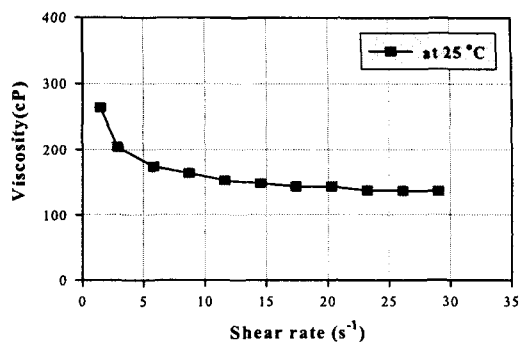
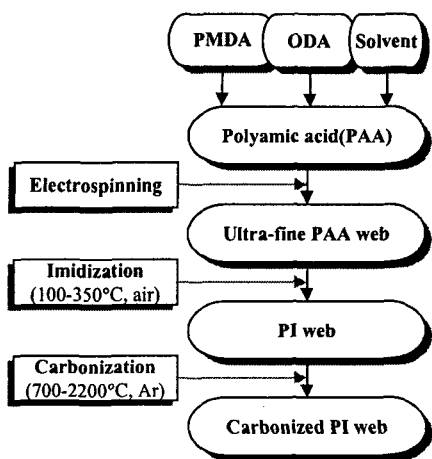


Fig. 1. The overall experimental procedures. Fig. 2. The viscosity dependency of PAA solution on the shear rate.

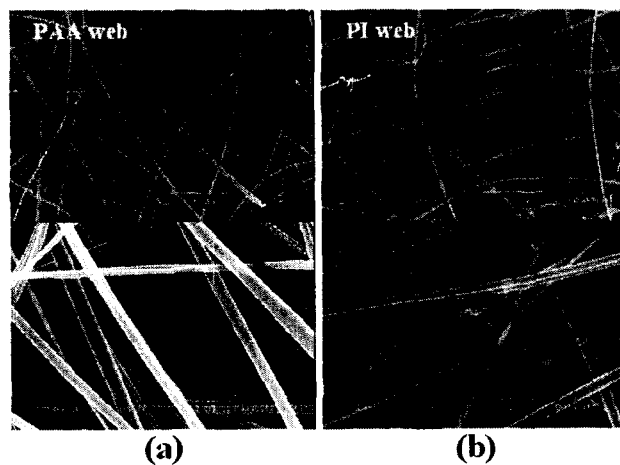


Fig. 3. SEM microphotographs of (a) electrospun PAA web and (b) imidized web.

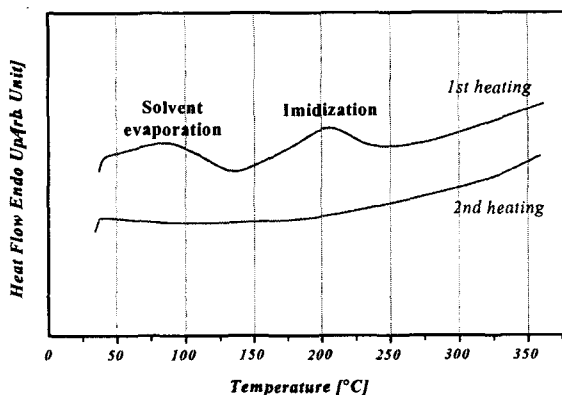


Fig. 4. DSC thermograms of electrospun PAA web.

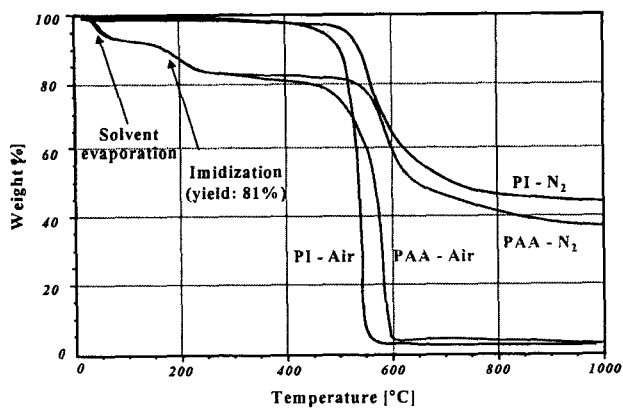


Fig. 5. TGA thermograms of (a) electrospun PAA and (b) PI webs.

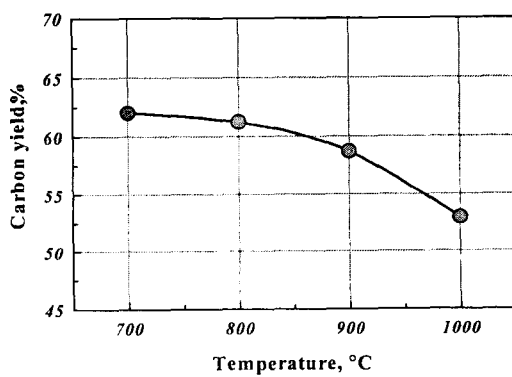


Fig. 6. Carbon yields at various temperatures.

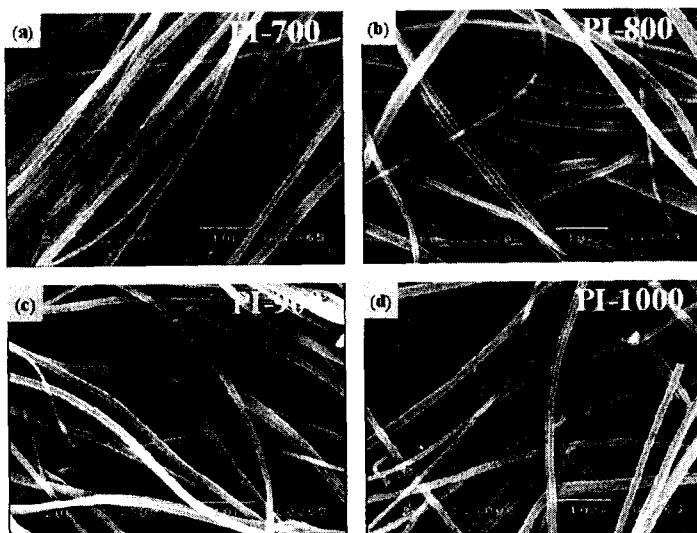


Fig. 7. SEM microphotographs of PI webs carbonized at (a) 700, (b) 800, (c) 900 and (d) 1000°C.