

〈研究論文(學術)〉

## 이타콘산을 함유한 폴리아크릴로니트릴계 전구체섬유의 열안정화 및 그 물성에 관한 연구

신익기 · 이신희\* · <sup>1</sup>박수민

부산대학교 섬유공학과

\*경북대학교 의류학과

(2003. 3. 14. 접수/2003. 4. 11. 채택)

### A Study on Stabilization and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile-based Fiber with Itaconic acid

Ick Gy Shin, Shin Hee Lee\*, and <sup>1</sup>Soo Min Park

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

\*Department of Clothing & Textiles, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received March 14, 2003/Accepted April 11, 2003)

**Abstract**—In this study, a continuous stabilization process is used to make high-performance carbon fiber from polyacrylonitrile(PAN)-based fibers. The effect of oxygen content of PAN-based fibers on the stabilization process and the properties of the resultant carbon fibers is investigated. In order to research the progress of stabilization reaction, FT-IR, elemental analysis, density, DSC, etc are used.

Stabilization is carried out in air atmosphere from the 200 to 300°C temperature range.

An increase of PAN-based fibers diameter reduces the oxygen content during the continuous stabilization process. A higher oxygen content increase the density, tensile strength and modulus in the resultant carbon fibers.

The most appropriate oxygen content in the stabilized fiber should be about 12%. Fibers having more than 12% oxygen content yield carbon fibers with inferior properties. Those carbon fibers also have sufficient commercial availability.

**Keywords** : polyacrylonitrile, itaconic acid, stabilization, FT-IR, oxygen content

### 1. 서 론

탄소섬유는 많은 재료로부터 만들 수 있지만, 산업적으로는 단지 3종류의 재료(레이온, 핏치 그리고 polyacrylonitrile(PAN)계)로부터 제조되어 왔다. 레이온은 탄화과정동안 비교적 탄소손실이 크고, 핏치계 탄소섬유는 극도의 고순도 메조페이스 핏치로부터 제조되지 않는 한 비교적 낮은 인장

특성을 나타낸다. 반면 PAN계는 탄소손실이 적고 인장특성도 우수하기 때문에 고성능 탄소섬유 제조를 위해 가장 많이 이용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

PAN계 전구체 섬유는 주성분인 acrylonitrile (AN)과 중합체의 용해성을 증가시키며, 방사성 및 연신성을 개선시키기 위한 제2 공단량체로써 중성 단량체인 methylacrylate(MA)로 되어 있다. 그러나 공단량체인 MA함량의 증가는 안정화 및 탄화시 고리화하는 AN의 상대적인 함량 감소로 최종 탄소 섬유의 수율을 감소시켜 생산성을 떨어

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412 ; Fax. : +82-51-512-8175 ; e-mail : soominpark@pusan.ac.kr

어뜨리며, 탄소섬유의 인장강도와 탄성계수에 직접적인 영향을 미치는 결정화도 및 결정 크기를 감소시키는 등의 단점을 수반하므로 그 양은 한정된다. 또한 열안정화하는 동안 고리화의 개시 온도를 낮추기 위하여 산성 단량체인 itaconic acid (IA)를 미량 첨가하여 3원 공중합한 공중합체로부터 방사하여 얻는다.<sup>3,4)</sup>

최종 탄소섬유의 품질은 전구체섬유의 조성과 품질, 산화조건 그리고 탄화조건에 크게 의존한다.<sup>5)</sup> 일반적으로 결정의 배향이 좋을수록 극한 초기 탄성을 값은 높아진다. PAN계 전구체섬유의 경우 섬유 제조공정에서 섬유를 연신함으로써 분자 배향성이 높은 전구체섬유를 제조할 수 있다.<sup>6,7)</sup>

PAN계 전구체섬유로부터 고성능 탄소섬유를 얻기 위한 기초단계가 이들 전구체 섬유의 저온 열 안정화이다. 만약 전구체 섬유가 안정화 공정을 거치지 않고 1000℃ 이상의 온도에서 직접 가열을 하면 전구체섬유는 용착되거나 산화 분해될 것이며, 결과적으로 탄소섬유를 얻지 못할 것이다. 따라서 안정화 공정(링구조 형성 및 산화공정)은 고성능의 탄소섬유를 얻기 위한 중요한 단계이다. 안정화 공정에서는 공기, 산화질소 그리고 황화가스 등이 사용되고 있으며, 현재 공기에 의한 산화방법이 가장 많이 사용되고 있다. PAN 구조의 열안정화는 열린 사슬 구조에서 닫힌 사슬 구조로의 전환을 통해 이루어진다. PAN계 전구체 섬유의 공기 중 산화에서 고온 열안정화 및 그에 기인한 과도한 산화반응은 최종 탄소섬유의 물성을 저하시키므로 50% 이상 고리화 하는 것은 바람직하지 않다.<sup>8)</sup> 따라서 최종 탄소 섬유의 성능을 향상시키기 위해서는 PAN계 전구체섬유의 산화 과정에서 적절한 안정화시간과 온도조건의 선택이 요구된다.<sup>9,10)</sup>

최종 탄소섬유의 물리적 성질은 산화섬유의 화학적 분석과 감량 데이터에 관련하여 해석되어진다. Johnson 등<sup>11)</sup>은 전구체섬유로의 산소침투를 완전하게 하기 위해 200~300℃의 온도에서 충분한 시간에 걸쳐 산화시켰다. 산화시간이 너무 짧으면 산화섬유의 중심부분은 미 산화상태로 남게 되며, 미 산화상태 부분은 이후 공정인 고온 탄화 처리에서 섬유 중심부에 구멍이 생기는 등 최종 탄소섬유의 물성을 저하시키므로 고성능 탄소섬유를 제조하기 위해서는 산화공정의 조절이 매우 중요하다.<sup>2,10,11)</sup>

본 연구에서는 최종 탄소섬유의 물성증진과 보다 경제성 있는 제조조건 확립을 위한 일환으로 본 연구자 등이 선행연구<sup>12-14)</sup>한 건·습식 방사시스템에서 제조된 PAN계 전구체섬유의 열안정화에 따른 조성변화를 관찰하고, 고강도·고탄성 탄소섬유를 제조하기 위한 안정화 특성에 대하여 연구 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 공중합체의 제조

IA가 함유된 AN의 공중합체는 Sodium sulfite-Sodium chlorate의 산화-환원 촉매를 개시제로 하고, AN, MA 그리고 IA를 중합 공급 단량체로 하는 3원 공중합으로 60% ZnCl<sub>2</sub>수용액을 용매로 하여 용액중합을 하였으며, 섬유제조에 필요한 다량의 중합체를 얻기 위하여 연속 중합계에서 중합하였다.<sup>12,13)</sup>

### 2.2 전구체섬유의 제조

공중합체 용액의 미 반응 단량체 및 촉매 등을 감압 제거 한 후 진공 탈포한 도프를 방사원액으로 사용하였다. 방사원액의 용액방사는 건·습식 방사시스템에서 연속적으로 행하여 얻었다.<sup>14)</sup>

### 2.3 전구체섬유의 열안정화 및 탄화

PAN계 전구체섬유를 공기분위기 중에서 2.5m/min 속도로 200~300℃ 범위의 4단계의 연속적인 산화로(전체 공정길이 128m)내에서 0.15g/denier의 장력하에서 안정화시켰다. 안정화가 진행되는 동안 섬유의 색깔은 연노랑, 연갈색, 적갈색에서 최종적으로 검은색으로 변하게 된다. 그리고 탄화 공정의 초기단계에서 발생하는 가스 또는 타르물질들을 효율적으로 처리하기 위해 350~550℃ 범위의 중온로를 통과시켰다. 그런 다음 계속해서 산화섬유는 질소가스 분위기중에서 2.5m/min 속도로 0.02g/denier의 장력하의 연속 탄화로 내에서 1400℃까지 탄화시켰다.

### 2.4 섬유의 역학적 특성

#### 2.4.1 인장강도와 탄성을 측정

탄소섬유의 인장강도는 만능인장시험기, Tensilon UCT-10T(Orientec Co.)를 그리고 인장탄성율은 신장중폭검출기(Extensometer)를 부착하여 표준 조건(60%RH, 20℃) 하에서 측정하였으며, 시험편

의 길이는  $200 \cdot 1\text{mm}$ 였고, cross-head 이동속도는  $2\text{mm/min}$ 의 조건으로 시험하여 20개의 평균치를 취하였다. 낮은 신장속도는 재료의 특성에 미치는 최소영향을 위해서이다. 아울러 jaw 내에서 시료가 손상되지 않도록 시료집계 내부에 석면판(두께  $2\text{mm}$ )을 설치하고, 또한 시료집계에서 섬유를 미끄러짐을 방지하기 위하여 연마지를 사용하여 측정하였다. 이러한 시험은 JIS R-7601, 탄소섬유의 시험법(Testing Methods for Carbon Fibers)의 수지 함침 스트랜드법(Test for Resin Impregnated Strand)에 준하여 측정했다.

#### 2.4.2 섬유의 섬도 및 직경 측정

섬유의 직경은 Olympus BH-2 BHT 현미경과 전자현미경(SEM, Hitachi S-2360N)을 사용하여 각 시료로부터 40개를 무작위로 선택된 필라멘트로 측정한 평균값이 각 시료의 단섬유의 직경으로 취해졌다. 각 시료내의 일부 필라멘트의 비원형 효과를 제거하기 위해 가능한 많은 수를 측정하였다. 섬유의 섬도는 마이크로저울에 의한 중량법으로 결정하였다.

#### 2.4.3 섬유의 밀도 측정

필라멘트의 밀도는 JIS R-7601에 근거한 부침법(sink/float method)으로 측정했다.

#### 2.4.4 Scanning Electron Microscopy(SEM)

탄소섬유의 표면 및 단면형상은 인장시험으로부터 채취한 섬유의 파단면을 선택하여 전자현미경(SEM, Hitachi S-2360N)을 사용하여 관찰하였다.

#### 2.4.5 Elemental Analysis

각각의 공정에 대한 섬유의 탄소, 질소, 수소 그리고 산소함량의 조성변화를 확인하기 위해 유기원소분석기, MT-3 Elemental Analyzer(Yanaco Co.)를 사용하여 결정했다.

#### 2.4.6 IR Analysis(FT-IR)

안정화 공정 동안 섬유의 조성변화를 관찰하기 위해 KBr법으로 Nicolet, Impact 400D FT-IR을 이용하여 분석하였다.

#### 2.4.7 Differential Scanning Calorimetry(DSC)

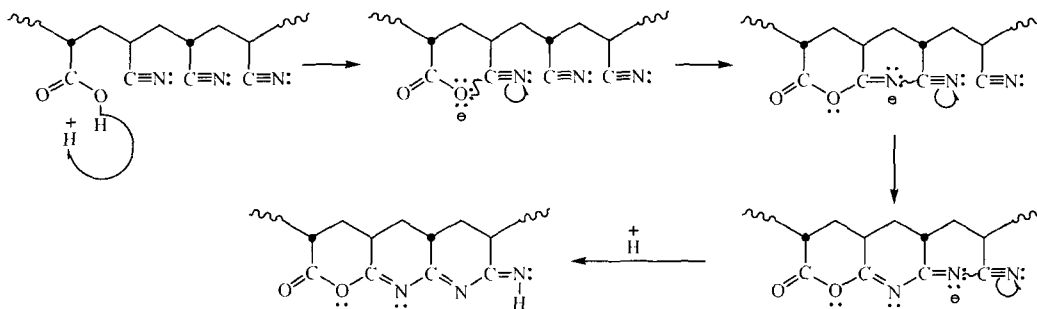
공중합체의 열적거동을 Perkin Elmer differential scanning calorimeter, Model DSC 7을 사용하여 관찰하였으며, 시료는  $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 까지의 온도범위에서  $10^\circ\text{C/min}$ 의 승온속도로 공기분위기 하에서 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

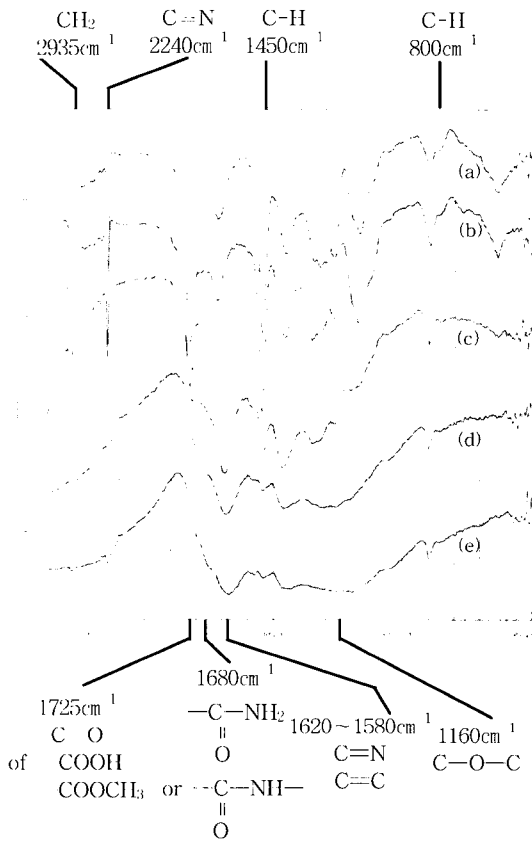
#### 3.1 전구체섬유의 열안정화 특성

PAN 구조의 열안정화는 Scheme 1에 나타난 것처럼 IA 공단량체가 니트릴기의 고리화를 개시함으로써 열린쇄 구조에서 닫힌쇄 구조로의 전환을 통한 사다리꼴 고분자의 형성에 의해 이루어진다.<sup>10,15-17)</sup>

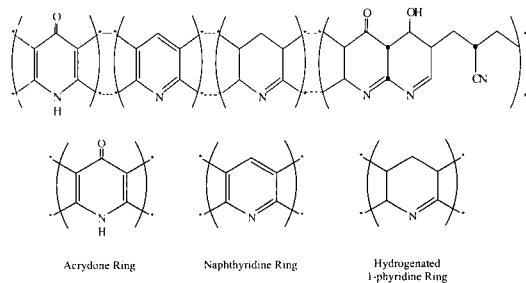
이와 같이 열안정화 과정에서 일어나는 구조적인 특성을 확인하기 위해 Fig. 1(a)~(e)에 안정화 과정에 따른 전구체섬유의 FT-IR 변화양상을 나타냈다. Scheme 1에서도 볼 수 있듯이 메틸렌기( $\text{CH}_2$ ), 니트릴기( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) 그리고  $-\text{COOH}$ 와  $-\text{COOCH}_3$ 에 의한 고리화에 결합되지 않은 카르보닐기( $\text{C}=\text{O}$ )에 기인한 흡수피크가  $2935\text{cm}^{-1}$ ,  $2240\text{cm}^{-1}$  그리고  $1725\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다. 모두 안정화가 진행됨에 따라  $\text{CH}_2$ 기,  $\text{C}\equiv\text{N}$ 기 그리고 고리화에 결합되지 않은  $\text{C}=\text{O}$ 기는 점차 사라지거나 감소하고, 동시에 고리화에 결합된  $\text{C}=\text{O}$ 기(아크리돈 또는 피리돈이라 불리는 화합물, Scheme 2 그리고  $\text{C}=\text{N}$ 기(피리딘 또는 피로돈 링이라 불리는 화합물, Scheme 2와  $\text{C}-\text{C}$ 기에 기인한 흡수피크가  $1680\text{cm}^{-1}$ 와  $1620 \sim 1580\text{cm}^{-1}$ 에서 새롭게 나타난다.<sup>16,18)</sup>



Scheme 1. Ionic mechanism of the cyclization reaction.



**Fig. 1.** Changes of IR spectrum during stabilization. (at stabilization temp. : 210-240-265-290 °C)  
 (a) PAN Precursor  
 (b) Stabilized fiber(1zone out),  
 (c) Stabilized fiber(2zone out),  
 (d) Stabilized fiber(3zone out),  
 (e) Stabilized fiber(4zone out)



**Scheme 2.** Chemical structure of PAN fiber stabilized in air atmosphere.

-CONH<sub>2</sub>와 -CONH-기에 기인한 1680cm<sup>-1</sup>의 흡수피크가 산화반응초기에는 intensity가 증가하며, 최종

탄소섬유에 가까워질수록 감소한다. 그리고 안정화 공정이 진행될수록 C=N(피리딘 또는 피로돈링)과 C-C에 의한 1620~1580cm<sup>-1</sup>에서의 흡수피크의 intensity증가는 이중결합에 기인하는 것으로 생각된다. 이 들의 결과로부터 공기분위기 하에서 안정화된 PAN 전구체섬유의 화학적구조는 Scheme 2처럼 될 것으로 생각된다.<sup>15,19~21)</sup>

**3.2 고분자 조성의 영향**

링형성 반응과 산화반응으로 이루어져 있는 안정화 공정 동안의 반응은 발열반응이다.<sup>22)</sup> Table 1 과 Fig. 2에 고분자 조성의 변화에 따른 전구체섬유의 열분석 결과를 나타냈다. DSC curves에서 나타나는 피크의 발열시작온도는 안정화에 있어서의 고리화 시작온도를, 최대 발열피크온도는 고리화의 최대 진행온도를 의미하는데, 최대 피크온도 및 고리화 시작온도는 공단량체 함량이 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 특히 카르복실기를 함유하는 IA 공단량체의 함량이 증가할수록 최대 피크온도 및 고리화 시작온도는 현저하게 감소하며,<sup>1,2,10)</sup> 넓은 온도범위에서 발열이 일어난다.<sup>2,22,23)</sup> 그러므로 IA함량이 많은 공중합 전구체섬유의 산화과정에서는 섬유가 서로 교차되지 않는 것으로 나타났고(Fig. 3), 이것은 토우(필라멘트 다발)로부터의 열 방출을 쉽게 함으로써 토우내부의 열 축적 방지에 기인한 것으로 생각된다. 실제 안정화 공정에 있어서 IA가 공중합되지 않은 섬유는 점차적으로 열을 방출하면서 안정화가 진행되다가 최종에는 높은 온도에서 안정화가 수행된다. 반면 적절한 공중합체가 포함된 섬유는 낮은 온도에서 완만한 안정화가 진행될 수 있어서 특별한 반응이 일어나지 않기 때문에 고강도·고탄성 탄소섬유를 쉽게 얻을 수 있다.<sup>10)</sup> 그러나 고리화온도를

**Table 1.** Differential scanning calorimetry analysis of PAN precursors

Sample	Composition AN:MA:IA (wt%)	Onset Temp. (°C)	Peak Temp. (°C)	Heat of exotherm (cal/g)
A	97 : 3 : 0	285.3	301.3	736.0
B	96 : 4 : 0	273.6	298.3	752.3
C	96 : 3 : 1	272.3	291.5	711.0
D	95 : 3 : 2	266.8	288.7	683.8
E	94 : 3 : 3	255.0	285.8	509.3

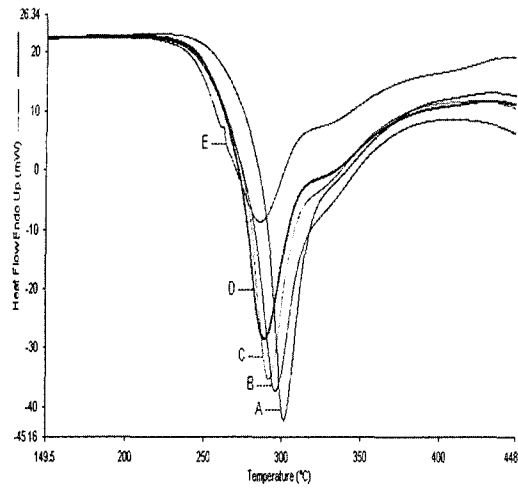


Fig. 2. DSC curves of PAN precursors containing different amount MA/IA. A(3/0 wt%), B(4/0 wt%), C(3/1 wt%), D(3/2 wt%), and E(3/3 wt%)

낮추기 위해 투입되는 IA의 첨가는 섬유형성능이 다소 저하되기 때문에 섬유형성능이 우수한 공중합 성분 MA의 함량을 적절하게 조절하는 것이 요구되며 중합수율, 중합도, 산화온도 및 중합속도 등을 함께 고려할 경우 본 연구에서는 본 연구자 등의 선행 연구<sup>13,14)</sup>에서 공중합체 조성비 AN : MA : IA=95 : 3 : 2가 적합할 것으로 판단된다.

### 3.3 전구체섬유의 형상과 안정화

Fig. 4는 전구체섬유의 직경에 따른 탄소섬유의 인장강도 및 탄성율의 변화를 나타내고 있다. 동일한 열처리온도 조건하에서 전구체섬유의 직경이 감소할수록 탄소섬유의 강도와 탄성율이 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 열안정화의 반응적인 측면에서 보면, 섬유의 직경이 감소할수록 산화반응이 섬유의 표면층-내층 부분에서 균일하게 일어나기 때문이다. 뿐만 아니라 일반적으로 방사공정에서 표면층 부분의 분자배향이 더 우수하기 때

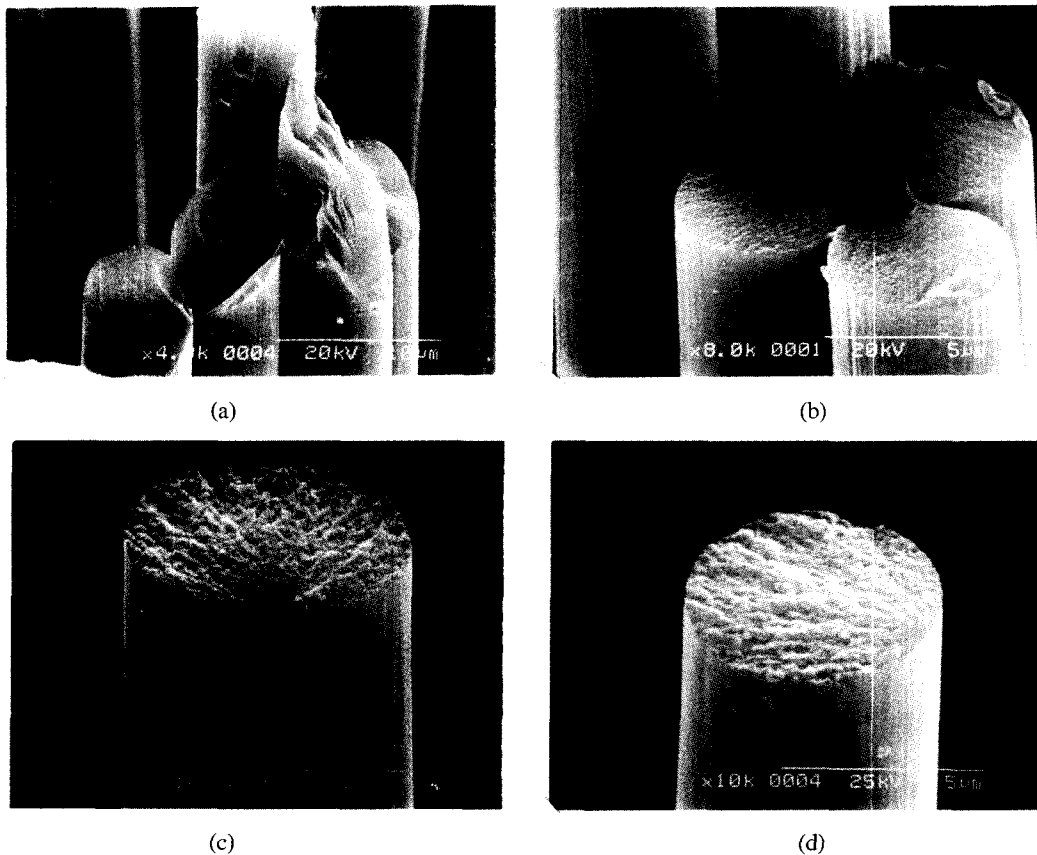


Fig. 3. SEM micrographs of carbon fiber made from PAN precursor containing various amount of IA. (a) 0 wt%, (b) 1.0wt%, (c) 2.0wt%, (d) 3.0wt%

문에 섬유의 직경이 감소할수록 전구체섬유의 강도 및 탄성율이 증가한다. 따라서 섬유의 직경이 감소할수록 산화섬유 및 최종 제품인 탄소섬유에 있어서 고강도·고탄성화가 가능할 것으로 생각된다.<sup>15)</sup> 그러나 제조 공정상 섬유의 직경이 너무 가늘어지면 탄화시의 모우(fuzzy) 발생으로 제품의 품질관리에 어려움이 많으므로 섬유 굵기의 조정이 필요하다.

Fig. 5는 안정화 공정동안 섬유의 직경변화에 따른 전구체섬유 내의 산소함유량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 섬유의 직경이

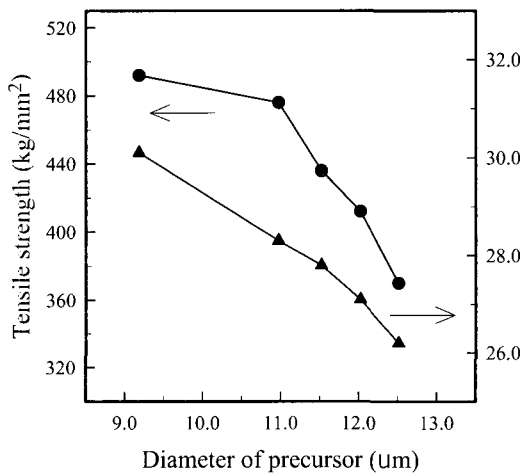


Fig. 4. Effect of precursor diameter on the tensile strength of carbon fiber. (at carbonization temp. : 3zone = 1350°C).

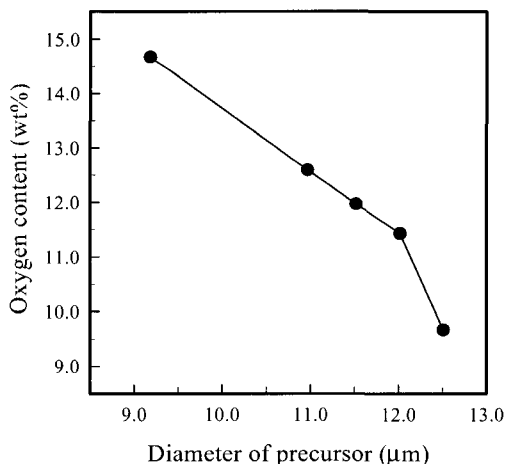


Fig. 5. Oxygen content in stabilized fiber vs. diameter of precursor. (at stabilization temp. : 210-240-265-290°C).

증가함에 따라 안정화 공정동안 전구체섬유내의 산소함유량이 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 섬유의 직경 즉 단면적이 변경되면 안정화 온도 및 유지시간을 포함한 제 조건도 변경되어야 할 것으로 생각된다.

### 3.4 안정화섬유의 조성변화

Fig. 6은 안정화 공정에서의 섬유의 조성변화를 나타내고 있다. 안정화 전후의 섬유의 조성에 있어서 수소(H), 탄소(C) 그리고 질소(N)는 방출되어 감소되고, 산소(O)는 흡수되어 산소함량의 변화가 현저하게 증가함을 알 수 있다.

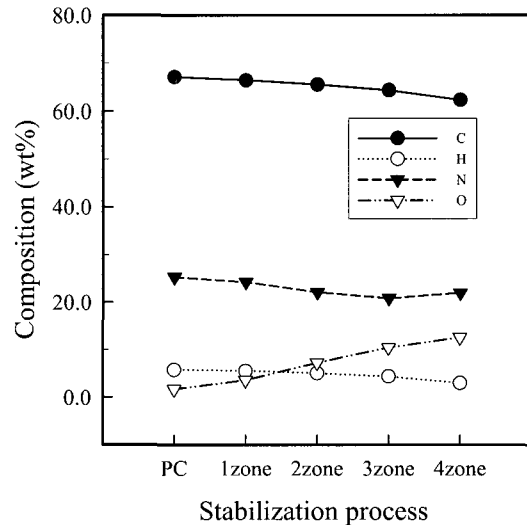


Fig. 6. Composition changes of stabilized fiber during stabilization process. (at stabilization temp. : 210-240-265-290°C)

안정화 공정에 있어서 안정화된 PAN 섬유의 산화정도를 나타내는 aromaticity index(AI)는 DSC 법에 의해 다음 식으로부터 결정된다.<sup>6,24)</sup>

$$AI = \frac{Hv - Ho}{Hv} \times 100 \%$$

여기서, Hv는 PAN 전구체섬유의 발열량이고, Ho는 산화된 PAN 섬유의 발열량을 나타낸다.

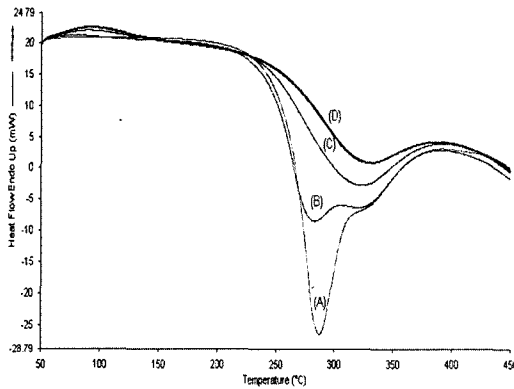
PAN 섬유가 산소분위기 하에서 180°C 이상 가열되면 니트릴 관능기는 주쇄 골격에 평행하게 성장하는 고리화에 결합된 C=N결합을 형성, 고리화되며 이웃한 사슬사이의 응집에너지는 감소할 것이다. 이것은 Table 2에 나타낸 산화섬유의 강도 감소로 설명되어지는데 강도의 감소정도는 C≡N에서 C=N결합으로의 전환율에 의존한다.<sup>6,23)</sup>

**Table 2.** Properties change of PAN fibers during stabilization process

Sample	Peak Temp. (°C)	Heat of exotherm (cal/g)	DSC AI (%)	Tensile strength (g/d)	Elongation (%)
Precursor	288.7	683.8	-	10.32	11.6
A	287.8	622.5	9.9	8.12	19.6
B	282.2	460.0	32.7	5.50	25.7
C	311.5	294.6	56.9	3.47	21.3
D	320.7	166.0	75.7	2.79	19.2

※ Stabilization process : 1zone(210°C,A)-2zone(240°C,B)-3zone(265°C,C)-4zone(290°C,D)

그러므로 사다리꼴 고분자의 양을 나타내는 전환을 AI 값은 저온산화보다 고온산화에서 속도가 더 클 것으로 생각된다. 또한 공정 초기에 사다리꼴 고분자의 형성이 빠르고 산화가 진행됨에 따라 형성속도가 늦어진다. 이는 안정화섬유의 강도가 개시단계에서 급속하게 감소되고 안정화정도가 증가함에 따라 점차 감소한다는 것으로부터도 알 수 있다. 그 결과 Fig. 7과 Table 2에서 알 수 있듯이 PAN 섬유의 고리화가 증가할수록 안정화섬유의 발열량이 작아진다.

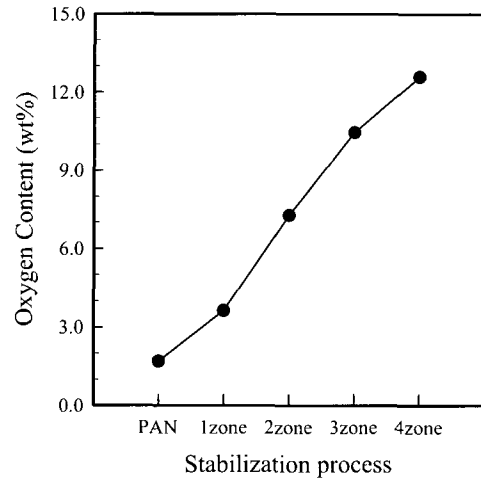


**Fig. 7.** DSC curves of Stabilized PAN fibers. (at stabilization temp. : 210(A)-240(B)-265(C)-290(D)°C).

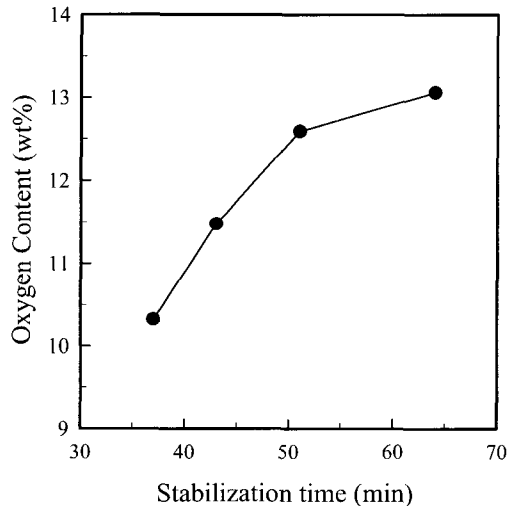
Fig. 8은 산화공정에 따른 산화섬유 조성 중 산소함량을 나타낸 것이다. 산화가 진행됨에 따라 1 zone에서는 산소의 함량이 서서히 증가하지만 2zone에서는 산소의 함량이 급격히 증가하고 있다. 이 사실로부터 전구체섬유의 산화에 의한 링 형성화는 2zone 및 그 이후 단계에서 일어난다는

것을 알 수 있으며 Fig. 1의 FT-IR 분석결과와 유사하다.

한편 Fig. 9는 안정화 시간에 따른 산화섬유 조성 중 산소함량을 나타낸 것이다. 안정화 초기에는 비교적 빠르게 안정화가 진행되나 시간이 길어지면 전구체섬유의 산화에 의해 안정화 진행속도가 낮아지며, 산화처리 시간이 길수록 산소함량이 증가하는 것으로부터 산화에 의한 링 형성 안정화가 증가함을 알 수 있다.



**Fig. 8.** Oxygen content in stabilized fiber during stabilization process. (at stabilization conditions : 210-240-265-290°C, 51min).



**Fig. 9.** Influence of oxygen content in stabilized fiber on stabilization time. (at stabilization temp. : 210-240-265-290°C).

3.5 안정화 정도에 따른 섬유물성의 변화

안정화 공정의 반응은 온도와 시간에 의해 조절된다. 즉 사다리꼴 피리딘링의 길이와 산소성분은 반응조건에 따라 달라지며 탄소섬유의 강도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

섬유의 밀도는 링형성에 의한 PAN 구조 변화의 결과로 변하게 되므로 안정화 및 섬유구조의 치밀화 정도를 아는데 종종 이용된다. Fig. 10은 안정화 섬유 조성중 온도 조건에 기인한 산소함량과 안정화 섬유의 밀도와의 관계를 나타낸 것으로 안정화 공정이 같은 조건하에서 처리되어졌다 하더라도 안정화된 섬유내의 산소함량이 낮을 때 밀도는 낮게되며, 서로 밀접한 상관관계를 나타낼 수 있다.

Fig. 11은 안정화된 섬유에 있어서의 산소함량과 탄소섬유의 강도 및 탄성율의 관계를 나타내고 있다. 탄소섬유의 강도 및 탄성율은 단순히 결정되어지는 것이 아니고 전구체섬유의 조성, 결정의 상태, 섬유의 직경 등에 영향을 받고, 또한 미세기공, 불순물 그리고 그 밖의 결점인자 등에 의해서도 많은 영향을 받는다. Fig. 11에 나타낸 것처럼 산소함유량이 증가함에 따라 탄소섬유의 강도 및 탄성율은 증가하나 산소함량이 더욱 증가, 즉 과도하게 산화되면 오히려 감소하고 있다. 따라서 고강도, 고탄성율의 탄소섬유를 제조하기 위해서는 전구체섬유가 과도한 산화보다는 고온 탄화로를 통과할 수 있을 정도의 적절한 안정화가 바람직할 것으로 판단되며, 본 연구에서는 산소함

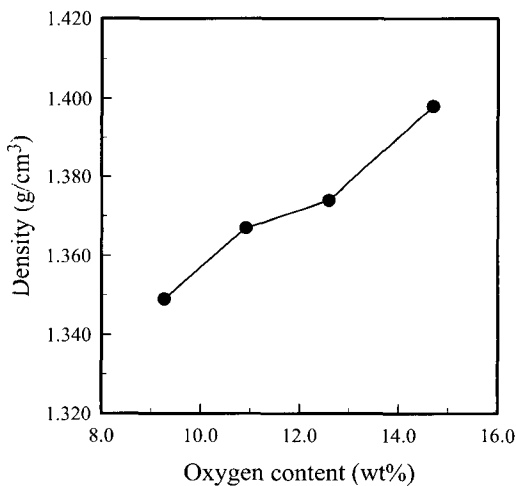


Fig. 10. Relationship of density and oxygen content in stabilized fiber.

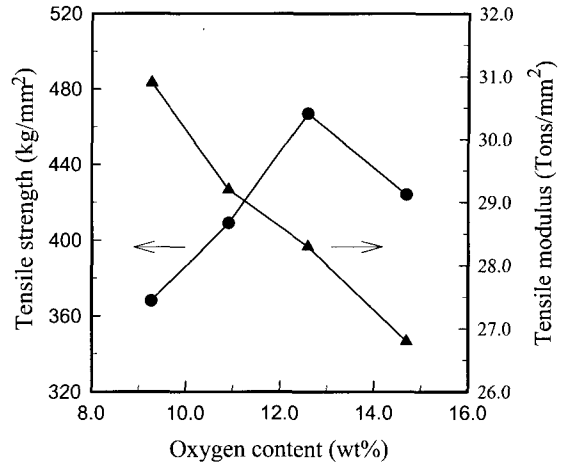


Fig. 11. Tensile properties of carbon fiber vs. oxygen content in stabilized fiber.

량이 12% 전후 일 때 얻은 탄소섬유의 강도 및 탄성율이 최고값을 가지는 것으로부터 산화안정화에 따른 적정 산소함량은 12% 전후 일 것으로 생각된다.

4. 결 론

PAN계 전구체섬유의 열안정화에 따른 조성 및 물성 등을 조사하여, 고강도·고탄성 탄소섬유를 제조하기 위한 적정 안정화조건의 선택을 위한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안정화 과정은 FT-IR 분석, DSC 분석, AI 값, 밀도 그리고 산화섬유의 조성분석으로부터 알 수 있었으며, 보다 완전한 안정화를 위한 3원 공중합체의 조성은 AN : MA : IA = 95 : 3 : 2였다.
2. PAN 섬유의 안정화에 의한 고리화 반응은 섬유의 직경이 감소할수록 그리고 반응시간이 증가할수록 증가하였으며, 열안정화 공정에 있어서 초기단계인 2단계에서 빠르게 형성되었다.
3. 전구체섬유의 안정화 정도를 나타내는 산소함유량이 증가할수록 안정화 섬유의 밀도는 증가하였으며, 최종 섬유인 탄소섬유의 강도 및 탄성율 등을 고려하면 적정 산소함유량은 12% 전후였다.

참고문헌

1. J. S. Tsai and C.H. Lin, Effect of comonomer



- composition on the properties of polyacrylonitrile precursors and resulting carbon fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 679(1991).
2. G. Henrici-Olivé and S. Olivé, The chemistry of carbon fiber formation from polyacrylonitrile, *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 1~60(1983).
  3. M. M. Coleman and G. T. Sivy, Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers. I. Introduction and comparative rates of the degradation of three copolymers below 200°C and under reduced pressure, *Carbon*, **19**, 123(1981).
  4. M. M. Coleman, G. T. Sivy, P. C. Paniter, R. W. Snyder, and B. Gordon III, Studies of the degradation of acrylonitrile/acrylamide copolymers as a function of composition and temperature, *Carbon*, **21**, 255(1983).
  5. J. S. Tsai, Effect of oxidation on the properties of carbon fiber, *SAMPE QUARTERLY*, **April**, 21(1993).
  6. J. S. Tsai, The relationship between oxidized degree and carbonization temperature for carbon fiber, *SAMPE J.*, **29**, 15(1993).
  7. O. P. Bahl, R. B. Mathur, and K. D. Kundra, Structure of PAN fibers and its relationship to resulting carbon fiber properties, *Fibre Sci. Technol.*, **15**, 147(1981).
  8. S. K. Mukhopadhyay and Y. Zhu, Structure-property relationship of PAN precursors fibers during thermo-oxidative stabilization, *Text. Res. J.*, **65**, 25(1995).
  9. O. P. Bahl and L. M. Manocha, Effect of preoxidation conditions on mechanical properties of carbon fibers, *Carbon*, **13**, 297(1974).
  10. Dr. T. Mueller, Itaconic acid in C-fiber precursor : Influence on carbon fiber properties, *FRJ*, **May**, 46(1988).
  11. W. Jhonson, L. N. Phillips, and W. Watt, *British Patent*, 1,110,791(1964/1968).
  12. I. G. Shin, S. H. Lee, and S. M. Park, A study on the synthesis and characteristics of poly(acrylonitrile-methyl acrylate-itaconic acid) initiated by redox system in zinc chloride solution, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 493(2000).
  13. I. G. Shin, S. H. Lee, and S. M. Park, A study on the synthesis and characteristics of poly(acrylonitrile-methyl acrylate-itaconic acid) initiated by redox system in zinc chloride solution(II) -Effect of comonomer content-, *J. Korean Fiber Soc.*, **38**, 265(2001).
  14. I. G. Shin, S. H. Lee, and S. M. Park, A study on fiber formation and physical properties of polyacrylonitrile copolymer with itaconic acid, *J. Korean Soc. of Dyers & Finishers*, **14**, 33(2002).
  15. A. K. Gupta, D. K. Paliwal and Pushpa Bajaj, Acrylic precursors for carbon fibers, *Macromol. Chem. Phys.*, **C31**(1), 1~89(1991).
  16. R. B. Mathur, O. P. Bahl, and D. Gupta, Reducing treatment of overoxidized PAN fibers for making carbon fibers, *Fibre Sci. Technol.*, **21**, 223(1984).
  17. T. H. Ko, Characterization of PAN-based nonburning(nonflammable) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 707(1993)
  18. J. Ferguson and B. Mahapatro, Pyrolysis studies on polyacrylonitrile fibers : physical property/chemical structure changes during the initial stage of pyrolysis, *Fibre Sci. Technol.*, **9**, 161(1976).
  19. R. B. Mathur, D. Gupta, O. P. Bahl, and T. L. Dharni, Infrared spectral studies of preoxidized PAN fibers incorporated with cuprous chloride additive, *Fibre Sci. Technol.*, **20**, 227(1984).
  20. S. Otani, K. Okuta, and H. S. Matsuda, "Carbon Fibre", Kindai Henshu, Tokyo, Japan, p.124(1983).
  21. A. K. Gupta, D. K. Paliwal and P. Bajaj, Effect of an acidic comonomer on thermooxidative stabilization of polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1161(1995).
  22. M. G. Dunham and D. D. Edie, Model of stabilization for PAN-based carbon fiber precursor bundles, *Carbon*, **30**, 435(1992).
  23. J. S. Tsai and C. H. Lin, Polyacrylonitrile precursors by copolymer and additive with itaconic acid, *J. Matr. Sci. Letters*, **9**, 869(1990).
  24. J. S. Tsai and H. N. Hsu, Determination of the aromatization index for oxidized polyacry-

lonitrile fibre by the differential scanning calorimetry method, *J. Mater. Sci. Letters*, **11**, 1403(1992).

25. T. H. Ko, H. Y. Ting, and C. H. Lin, Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 631(1988).