

저가형 탄소섬유

조성무 · 장성연

1. 서론

탄소섬유는 우주항공, 스포츠, 자동차, 교량 등 다양한 산업분야의 구조재 소재로서 사용되고 있다. 고성능 탄소섬유가 보잉787 드림라이너의 1차 보강소재인 본체로 사용되면서부터, 탄소섬유는 차세대 우주·항공 소재로서 본격적인 각광을 받기 시작하였으며, 이러한 새로운 용도 창출은 탄소섬유 세계 시장의 수요와 공급에 큰 변화를 가져오고 있다. 보잉 777, 787 및 에어버스 A350의 속도 향상과 기체 강도, 그리고 연료절감을 위해 도레이사가 개발한 초고성능 탄소섬유(T-800 및 T-1000 Grade)가 사용되면서 세계적으로 연간 약 3,000톤의 새로운 수요가 발생될 것으로 예측되고 있다. 향후에도 시장은 연 10% 정도의 성장이 계속될 것으로 예측되기 때문에, 탄소섬유 생산설비의 증설이 일본, 미국, 유럽의 거점에서 추진될 것으로 예상되고 있다. 또한, 자동차, 우주항공산업의 급속한 발전과 고급화도 탄소섬유의 새로운 용도개발을 촉진하여 향후 수요 증가가 예상되고 있다. 대형 항공기 제조업체들이 탄소섬유를 차세대 항공기 제작에 대량으로 투입할 예정이고 일부 자동차 제조업체들도 고급 스포츠카에 탄소섬유를 일부 적용하고 있다. 포물라 윈 및 고성능 자동차에는 이미 탄소 복합재의 사용이 보편화되고 있다. 또한, 탄소섬유는 고강도, 고탄성을 지니면서도 밀도가 낮기 때문에 골프, 테니스, 낚시, 요트, 테니스, 카약, 카누 등의 스포츠 용품을 위한 탄소섬유 시장은 매년 엄청난 규모로 성장하고 있으며, 호주 멜버른의 웨스트 게이트 브릿지(1.6 마일)도 탄소섬유 강화재를 사용하여 건설되었다.

탄소섬유의 미래 시장은 보다 다양한 산업분야에서 응용이 전개될 것이므로 전망은 매우 밝다. 탄소섬유는 대체 에너지 산업(풍력발전 터빈, 압축 천연가스 저장 및 수송분야, 연료전지분야 등), 에너지 저장 자동차산업(현재 고성능 자동차분야에서 소규모로 사용되고 있으나, 점차 대중 자동차분야로 확대), 건설 및 인프라(경량화 프리캐스팅 콘크리트, 방진시설 등), 석유시추산업(심해드릴 플랫폼, 드릴 파이프 등)에 탄소섬유의 응용이 활발히 전개될 것으로 예측된다(그림 1). 최근 자동차 산업은 친환경적, 저에너지 소비형 미래 자동차를 강력히 요구하고 있다. 특히, 자동차 배기가스 관련 환경규제는 보다 경량화 자동차에 대한 요구를 증대시키고 있다. 구조적, 기계적 강도를 희생하지 않고 자동차의 중량을 감소시키는 방법은 탄소섬유 강화 복합체를 사용하는 것이다. 그러나, 현재의 탄소섬유의 가격(\$33/kg)은 이러한

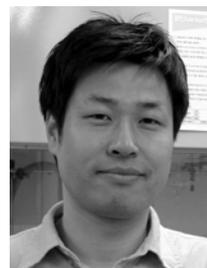
용도에 사용하기에는 너무 고가이므로 자동차 및 건설인프라 분야에 광범위하게 사용되기 위하여는 자동차 산업에서 사용하기에 적합한 인장강도 1.73 MPa, 탄성률 172 GPa, 신도 1% 이상의 물성을 지니면서 가격은 \$11/kg 이하로 낮아져야 한다. 따라서, 이러한 특성을 만족시키는 탄소섬유 저가화 기술이 상용화된다면, 저에너지 소모 및 안전성이 증대된 미래 자동차를 비롯한 인프라/건설분야 등에서 탄소섬유가 2013년에 약 4만톤 이상 소요되는 신시장이 형성될 것으로 기대되고 있다. 자동차의 무게를 약 1톤, 그리고 생산량을 연간 1,500만대를 기준으로 할 때, 자동차의 무게를 50% 이상 경량화시켜 연료 소비를 30% 이상 절감하기 위하여 자동차의 철강 부품을 탄소섬유 복합체로 대체하게 된다면, 자동차 산업에서만 연간 약 4백만톤의 탄소섬유 신규 수요(현재 생산량의 100배)가 창출된다. 따라서, 탄소섬유의 저가화는 미래 탄소섬유 산업에서 반드시 해결되어야 할 과제이다.

그림 2에서 보듯이 탄소섬유의 가격구조를 보면, 전구체 섬유가 43%로 가장 큰 비중을 차지하고 그 다음으로 반응속도가 매우 느려 에너지 소모가 큰 공정인 안정화 단계가 18%를 차지하고 있다. 따라서, 탄소섬유 저가화를 위하여는 보다 저가 전구체 섬유기술의 확보가



조성무

1982 서울대학교 농과대학 농화학(학사)
1984 연세대학교 화학과(석사)
1991 연세대학교 화학과(박사)
1989 한국과학기술연구원 고분자부 연구원
1995 한국과학기술연구원 재료연구부 선임연구원
2000~ 한국과학기술연구원 재료소자본부
현재 고분자하이브리드센터 책임연구원



장성연

1998 경북대학교 고분자공학과(학사)
2000 경북대학교 고분자공학과(석사)
2004 Univ. of Connecticut 고분자과학(박사)
2004~2006 Univ. of California Berkeley and Lawrence Berkeley National Lab. (Post-doc)
2006~ 한국과학기술연구원 재료소자본부
현재 고분자하이브리드센터 선임연구원

Low Cost Carbon Fiber

한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터 (Seong Mu Jo and Sung-yeon Jang, Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, haweolgokdong, Seongbukgu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: smjo@kist.re.kr

2006년-\$8.8억 시장

2010년-\$20억 시장

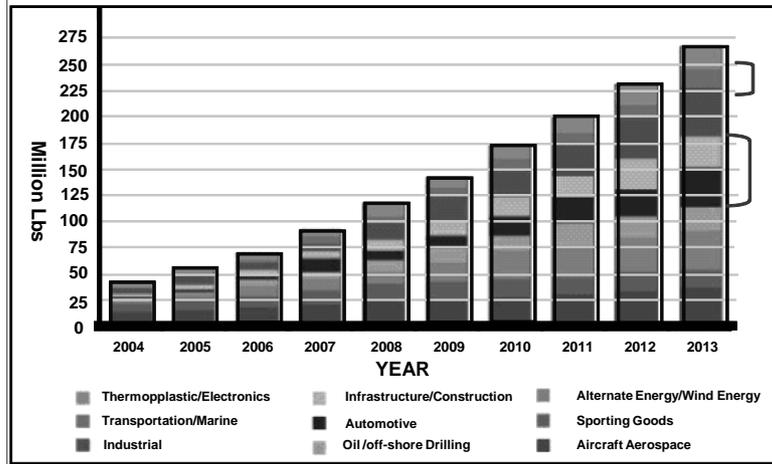
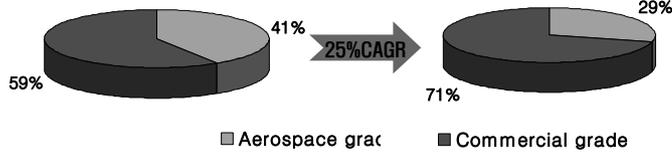


그림 1. 탄소섬유 응용산업 분야의 시장전개 추세.¹

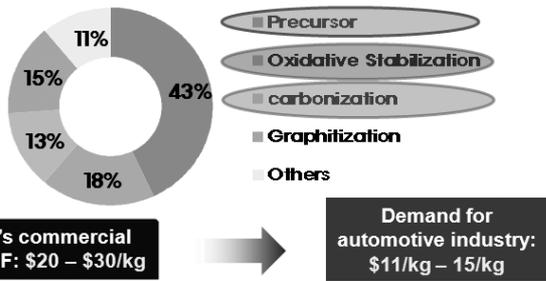


그림 2. 탄소섬유의 가격구조.

필수적이며, 에너지 소모가 보다 적은 안정화 및 탄화공정 기술이 요구된다. 오늘날까지 탄소섬유의 대부분은 아크릴 섬유의 일종인 PAN 전구체로부터 제조되는데, PAN계 전구체 섬유는 50% 이상의 높은 탄소 수율과 높은 용점을 지니기 때문에 피치나, 레이온 등의 전구체에 비하여 고성능 탄소섬유를 제조할 수 있는 최적의 전구체인 것으로 알려져 있다. 피치 전구체의 경우, 정제와 섬유화 공정이 매우 고가이므로 이로부터 제조된 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유보다 비싸다. 레이온 섬유는 탄화 수율이 낮기 때문에 이로부터 제조되는 탄소섬유는 특수 용도에 사용된다. 한편, 리그닌은 셀룰로오스와 함께 식물체에 가장 풍부하게 존재하는 바이오 고분자 중 하나이다. 대부분 리그닌은 펄프와 종이 산업의 부산물로 생산되기 때문에 신재생 고분자 재료로서 리그닌을 활용하기 위한 많은 노력이 이루어져 왔으며, 저가 탄소섬유를 제조하기 위한 전구체로 리그닌을 사용한 탄소섬유 제조연구가 오래 전부터 진행되어 왔다.

본고에서는 저가 탄소섬유를 제조하는데 있어 대표적인 전구체 물질로 고려되고 있는 직물용 PAN과 리그닌을 중심으로 하여 이들에 대한 연구동향을 간략히 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 PAN계 탄소섬유 제조 메커니즘

현재 상용 탄소섬유 및 흑연섬유의 90% 이상은 전구체 섬유로 아크릴 섬유를 탄화시켜 제조하고 있다. PAN 전구체 섬유로부터 탄소 섬유로 전환 반응은 내열성을 부여하기 위하여 산화성 분위기하에서 열처리하여 사다리 구조를 형성시키는 안정화 반응 단계, 이어 비탄소 성분을 제거하고 turbostratic 탄소구조를 형성시키기 위하여 ~1,600 °C 까지 열처리하는 탄화반응 단계, 더 나아가 흑연화 구조를 형성시키기 위하여 2,000 °C 이상 열처리하는 단계로 이루어져 있다.

2.1.1 안정화 반응

산화성 분위기하에서 진행되는 안정화 반응은 PAN 섬유를 고성능 탄소섬유로 전환시키는데 있어 반응이 매우 느려 에너지 및 시간 소모가 크지만 필수적인 단계이다. 이 반응에서는 고리화 반응, 탈수소 반응, 방향족화 및 산화반응 그리고 가교반응이 일어나며 이러한 반응을 통해 내열성을 갖는 공액구조의 사다리 구조를 형성한다. 이러한 불용화 및 사다리 구조로 변환되는 안정화 반응에는 PAN의 $-C \equiv N$ 결합이 $-C=N-$ 결합으로의 전환반응이 중요한 역할을 한다. 그리고 안정화 반응과정에서 PAN 섬유는 노란색에서 갈색을 거쳐 최종적으로는 검은색으로 변하게 된다.²³ 안정화 반응의 온도는 매우 중요한 요소인데, 일반적으로 180~300 °C 영역에서 이루어진다. 최적 조건하에서 안정화가 이루어진 PAN 섬유는 안정화가 이루어지지 않거나 고온 안정화가 일어난 섬유에 비하여 더 높은 탄성률을 갖는 탄소섬유가 얻어진다. 그러나 온도가 너무 높으면 과열이 되어 용융되거나 연소될 수 있으며, 온도가 너무 낮으면 안정화 반응이 너무 느리고 불완전하여 탄소섬유의 물성이 열악해진다. 안정화 반응에 포함된 탈수소 및 고리화 반응은 고온에서의 탄화과정에서 내열성을

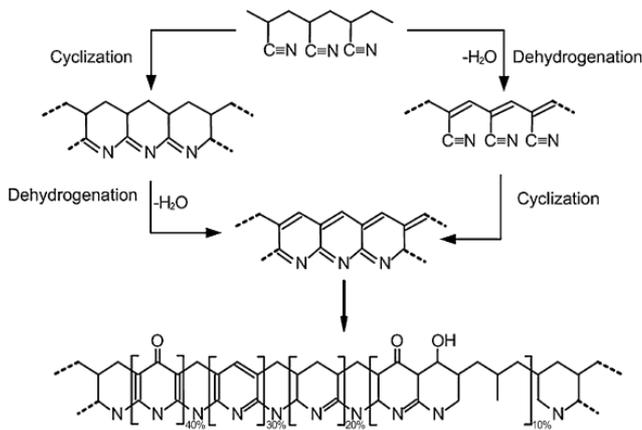


그림 3. PAN 섬유 안정화 반응 메커니즘.⁵

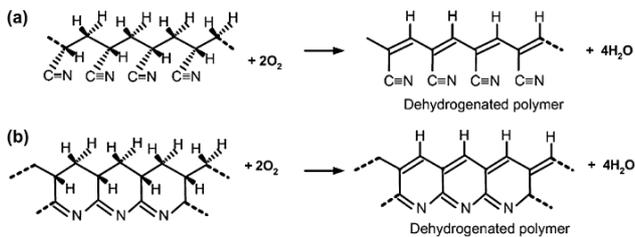


그림 4. 안정화 과정 중에 진행되는 탈수소화 반응.⁵ (a) PAN 고분자, (b) 고리화된 PAN.

갖게 하는 사다리 구조를 형성하는데 중요한 반응이며, 반응하는 고분자 속으로 산소가 확산되어 일어나는 산화반응이 포함되어 있다 (그림 3).⁴ 탈수소 반응은 고분자 사슬을 안정화시키는 이중결합이 형성되는 반응이며 이러한 이중결합은 고분자의 열안정성을 증대시키고 탄화반응에서 고분자 사슬의 절단을 감소시켜 준다. 이 반응에는 산화반응과 물(H₂O)의 제거반응을 포함하고 있는데, 그림 4에서와 같이 PAN 고분자와 고리화된 사다리 구조의 PAN에서 이러한 탈수소 반응이 일어난다. 따라서, 탈수소화 반응이 진행되기 위해서는 산소가 요구되기 때문에 탈수소화 반응은 불활성 분위기하에서는 일어나지 않는다.^{6,7} 고리화 반응은 전구체 고분자 사슬에서 인접한 -C≡N기 사이의 반응에 의해 이루어지며, 안정화 과정중 가장 중요한 반응이다. 고리화 반응은 불활성 분위기나 산소 존재하에서 진행되는데, 이는 산소가 고리화 반응 메커니즘에 포함되지 않는 것을 의미한다. 고리화 반응에 촉진제가 사용될 수 있다. 대표적인 예로 중합시 공중합체에 소량 함유시킨 itaconic acid이며, 전구체 섬유를 ZnCl₂ 수용액에 함침시켜 Lewis acid에 의해 고리화 반응을 개시시키거나, 산소와 HCl 분위기를 이용하면, 보다 짧은 시간에 안정화 반응을 이룰 수 있다.⁸ 열안정화 반응의 완결도를 평가하는 여러 기준이 있으나, 대체로 산화된 섬유의 밀도는 1.3~1.40 g/cm³으로 증가가 일어나고, 섬유의 강도는 약 30% 정도 저하가 일어나며, 산소함량이 8~12%로 증가하는 것으로 알려지고 있다.⁹

2.1.2 탄화 반응

탄화 반응은 800~3,000 °C의 고온에서 열처리하여 방향족고리가 성장하고 중합이 진행되는 과정이다(그림 5). 안정화된 전구체 섬유는 이 반응을 통해 탄소함량이 95% 이상으로 전환된다. 1,000 °C에서 탄화시키면 저탄성물의 탄소섬유가 얻어지고, 중간 탄성물 또는

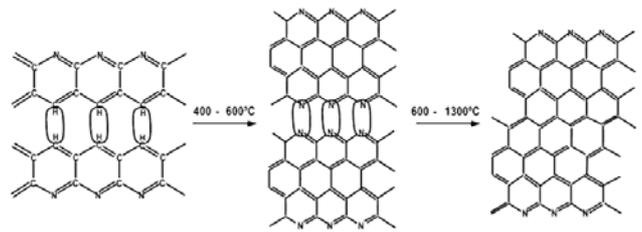


그림 5. 탄화과정 중 PAN 전구체의 구조변화.¹⁶

type II 탄소섬유는 1,500 °C까지 탄화시켜야 얻어진다.^{10,11} 고강도 탄소섬유는 1,000 °C에서 탄화시키면 얻어지나, 고탄성 탄소섬유를 제조하기 위하여는 더 높은 탄화온도가 요구된다. 탄화과정은 질소가스 분위기하에서 실행할 경우 인장강도와 탄성률이 크게 증가하는 것으로 알려지고 있으나,¹² 알곤 가스를 사용하는 경우도 있다. HCl 증기 분위기에서 안정화 반응이 이루어지면 탄소 수율이 증가하고, 유독한 HCN 가스의 방출을 줄일 수 있으나, 알곤 가스는 고가이고, HCl은 장비를 부식시키는 문제가 있다.^{13,14} 탄화과정은 2 단계로 진행시키는데, 첫번째 단계는 600 °C까지 열분해시키는 과정으로 이 영역에서는 전구체 구조가 불안정하고 물질 전달이 느리기 때문에 가열속도는 5 °C 이하를 주로 사용한다. 두번째 단계는 최종 탄화온도까지 높은 가열속도로 승온시키는 과정이다. 이 단계에서는 PAN은 구조적으로 안정하여 높은 승온속도에서 손상될 가능성이 낮기 때문에 대체로 10 °C 이하의 높은 승온속도로 이루어진다. 그러나, 승온속도가 너무 높으면 수축률이 더 높아지게 되며, 250 °C 이하의 온도에서 안정화된 PAN 섬유는 탄소섬유가 쉽게 부서지므로 1,700 °C 이상까지 높은 승온속도를 유지시킬 수 없다. 열분해시키는 과정에서 장력의 유지는 높은 인장탄성률 및 높은 인장강도를 얻기 위하여 필요하다. 열분해 초기 단계에서 장력이 주어지지 않으면, 길이방향의 수축과 바람직한 배향의 손실이 일어나 탄소섬유의 물성이 저하된다.¹⁵

2.2 직물용 PAN 섬유를 이용한 탄소섬유

상용 아크릴 섬유는 AN 단량체가 85 중량% 이상, 그리고 나머지 15% 이하의 methyl acrylate (MA), methyl methacrylate (MMA) 및 vinyl acetate (VA) 등이 공단량체로 함유되어 있다. 또한, PAN 섬유의 염색성이나 친수성을 부여하기 위하여 sodium methallyl sulfonate (SMS), sodium 2-methyl-2-acrylamidopropane sulfonate (SAMPS), sodium *p*-styrene sulfonate (SSS), sodium *p*-sulfophenyl methallyl ether (SMPE) 및 itaconic acid (IA) 등과 같은 이온성 및 유기산 단량체들이 소량 함유되어 있다. 반면에, 탄소섬유 전구체용 PAN 섬유는 5~10 중량% 공단량체와 0.5% 정도 유기산 단량체를 함유하고 있다. 탄소섬유의 특성에 큰 영향을 미치는 PAN 섬유의 특징은 선밀도, 형태, 공단량체 함량 및 조성, 분자량 및 분포, 토우사 크기 및 필라멘트 수, 배향성, 표면코팅, 크립트 등이다. 고성능 탄소섬유를 제조하는 PAN 전구체 섬유와 상용 직물용 PAN 섬유 사이에는 상기 특징들이 상이하게 다르다. 상용 직물용 PAN 섬유는 담요, 카펫, 의류 등에 사용되는데, 탄소섬유 전구체 섬유보다 단면 및 선밀도가 훨씬 크고 고분자 사슬의 배향도가 낮으며 공단량체의 종류나 함량이 다르다. 또한, 탄소섬유 전구체의 토우사는 3,000~20,000개의 모노필라멘트들로 이루어져 있는 반면에, 직물용 PAN 섬유는 160,000~200,000개의 모노필라멘트들로 토우사가 이루어져 있다. 직물용 PAN 섬유의 경우 형태나 공단량체 함량, 선밀도 등

표 1. 상용 PAN 섬유들의 특성⁹

상용 PAN 섬유 시료		A(습식방사)	B(건식방사)	C(습식방사)
화학적 조성 (%)	AN	93	93	94
	MA	6	6	4.7
	SAMPS	1	-	-
	SMS	-	1	-
	IA	-	-	1.3
단면모양		완두콩 모양	개 뼈 모양	원형
단면적(μm^2)		530	491	177
선밀도(Tex)		0.56	0.5	0.17
인장강도(MPa)		226	244	340
신도(%)		43.9	41	28
안정화 반응후	밀도(g/cm^3)	1.36	1.36	1.38
	인장강도(MPa)	151	168	243
	인장강도감소(%)	33.3	31.1	28.5
탄소섬유 인장강도(MPa)		1,401	1,965	2,710

에 변화를 주기가 쉽지가 않고, 변화를 주게 되면 가격상승의 요인이 된다. 직물용 PAN 섬유의 상기와 같은 화학적 조성이나 포몰로지 특성 때문에 열적 특성이 열악하여 산화성 안정화 반응의 제어가 용이하지 않고, 탄소섬유 전구체 섬유에 비하여 매우 긴 반응시간이 필요하기 때문에 에너지 소모가 크고, 이들로부터 제조되는 탄소섬유의 기계적 물성이 낮다. 따라서, 상기 직물용 PAN의 특징 때문에 탄소섬유 산업에서 직물성 PAN 섬유를 탄소섬유 제조에 이용하지 않았으며, 기존의 탄소섬유 제조공정 기술로는 이들로부터 고품질의 탄소섬유를 제조하는 것이 쉽지 않다.

그러나 최근 저가의 직물용 PAN 섬유로부터 저가 탄소섬유를 제조하기 위한 연구들이 진행되어 왔으며, 몇몇 긍정적인 결과들이 제시되고 있다. R. E. Farsani 등은 최근 표 1과 같은 직물용 PAN 섬유와 탄소섬유용 전구체 PAN 섬유를 사용하여 안정화 반응 및 탄화반응을 비교 조사하여 직물용 PAN 섬유의 안정화 및 탄화반응 거동을 이해하고자 하였다. 이들이 조사한 상용 PAN 섬유들은 AN 및 MA가 주성분으로 되어 있으나, A 및 B의 경우는 염색성을 증대시키기 위한 비닐 셀로네이트계 단량체가 소량 함유되어 있으며, C의 경우에는 안정화 반응의 촉매 역할을 할 수 있는 IA를 포함하고 있다. 탄소섬유를 제조하는데 사용되는 PAN 전구체 섬유는 대략 원형 단면을 지니고 있으며, 직경은 대략 $15 \mu\text{m}$ (0.17 tex) 이고 단면적은 약 $180 \mu\text{m}^2$ 정도이나, 상용 직물용 PAN 섬유는 완두콩 또는 개 뼈 형태의 단면을 지니고 있으며 단면적은 탄소섬유 전구체보다 3배 정도 크다. 이들의 DSC 분석결과를 그림 6에서 보여 주고 있다. 직물용 PAN 섬유들(A, B)의 경우, 각각 두 개의 발열피크를 보이는 반면에 PAN 섬유 C는 넓은 온도영역에 걸쳐 폭 넓은 발열피크를 보여 주고 있다. 이러한 발열피크들은 열안정화 과정에서 니트릴기의 고리화 반응과 깊은 관련이 있는데, PAN 단독 중합체의 경우 약 $295 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 좁은 온도 구간에서 일어난다. 열방출 속도가 매우 높지만 공단량체가 존재하게 되면 안정화 반응 메커니즘이 변화되고 안정화 반응이 느려지기 때문에 열방출 속도가 감소된다. 공단량체의 존재는 안정화 반응의 개시제로 작용하여 반응을 촉진시키므로 고리화반응이 보다 낮은 온도에서 그리고 보다 넓은 온도영역에서 일어나는 것으로 알려지고 있다. 상기의 직물용 PAN 섬유들(A, B)의 경우 주된 발열반응 피크들은 $242 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $221 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 반면에, PAN 섬유 C의 경우 $182 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 단독 중합체보다 훨씬 낮은 온도이다. C의 경우 낮은 발열온도는 소량 함

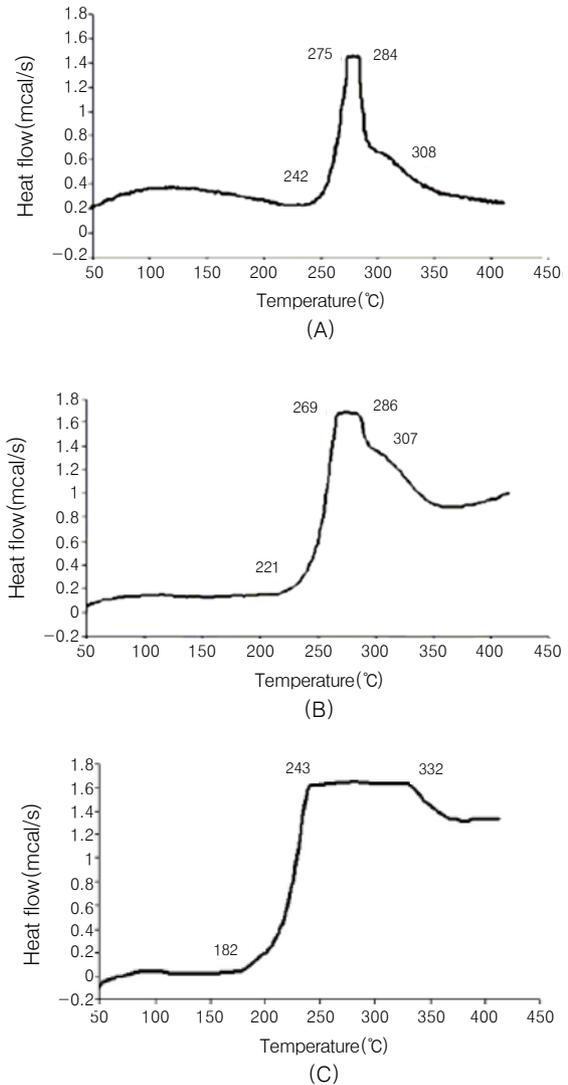
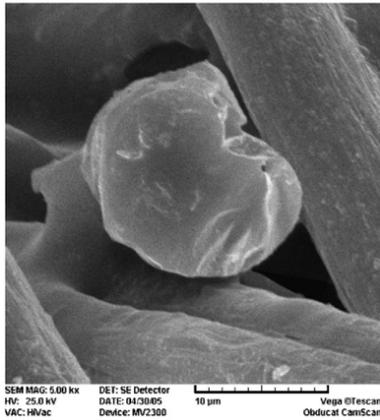


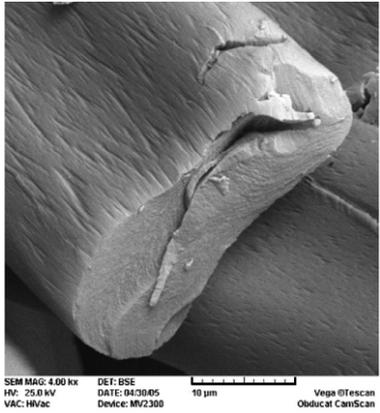
그림 6. 상용 PAN 섬유의 DSC.⁹

유된 IA가 고리화 반응을 촉진시켜 사다리 구조형성에 개시제로 작용하고 있음을 보여 주고 있다.¹⁷⁻¹⁹ PAN 공중합체에 공단량체로 소량 함유된 acrylic acid, methacrylic acid, IA, MA 및 vinyl bromide 등은 안정화 반응을 개시하고 고리화반응 온도를 낮추어 주는 역할을 하지만, 직물용 PAN의 공단량체는 고리화 반응의 촉매로 작용하지 못하고 오히려 고리화 반응을 억제시키는 작용을 하는 것으로 알려지고 있다.²⁰ 따라서, 직물용 PAN 섬유에 염색성을 증대하기 위하여 함유된 공단량체인 SAMPS 및 SMS는 고리화 반응에 악영향을 주므로 그림 6에서 고리화 반응은 IA를 함유한 PAN 섬유 C보다 훨씬 높은 온도에서 일어나고 반응도 빠르게 진행되지만, PAN 섬유 C는 훨씬 낮은 온도에서 넓은 온도영역에서 고리화 반응이 진행되고 있음을 보여 주고 있다. A의 경우 반응이 가장 빠르게 일어나고 있는데, 반응이 적절하게 제어되지 않으면, 결과의 탄소섬유 물성에 악영향을 미치게 된다. 또한, PAN 섬유 A와 B는 $308 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 $307 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 또 다른 발열피크를 나타내는데 이들은 바람직하지 않은 산화반응이나 추가적인 분자쇄간 가교반응 때문인 것으로 알려지고 있다.^{21,22} 이들로부터 제조된 탄소섬유는 전구체섬유보다 직경이 다소 감소되면서 밀도가 증대되거나 전구체가 지닌 단면모습을 그대로 유지하고 있다(그림 7). 우수한

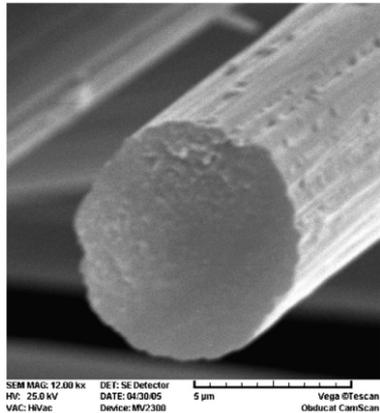
물성을 지닌 탄소섬유를 제조하기 위하여는 안정화된 PAN 섬유는 산소 함량은 8~12% 정도며, 밀도는 적어도 1.35 g/cm^3 이어야 하며, 인장강도는 안정화 반응 후 대략 30% 정도 감소되는 것이 바람직한 것으로 알려지고 있다. 따라서, 선밀도가 커서 단면적이 크고, 안정화 반응의 촉매역할을 할 수 있는 유기산 공단량체를 함유하지 않은 직물용 PAN은 불완전한 안정화 반응으로 바람직한 안정화 섬유를 형성하지 않는다. 즉, 상용 PAN 섬유의 큰 단면적과 높은 선밀도 때문에 보통의 조건하에서는 내부의 안정화 반응은 불안전하게 일어나, 섬유 표면과 중간 부분만이 안정화 반응이 일어나므로 스킨-코어 구조를 형성



(A)



(B)



(C)

그림 7. 상용 PAN 전구체 섬유(A, B, C)로부터 제조한 탄소섬유 SEM 사진.⁹

하게 되어 열적 불안정성을 지니게 된다(그림 8).

직물용 PAN 섬유들은 상기 결과에서 보듯이, 불완전한 안정화 반응 뿐만이 아니라, 반응속도가 너무 느리고 탄소섬유 전구체 섬유보다 훨씬 큰 라지 토우사이므로, 이들로부터 우수한 물성의 탄소섬유를 제조하기 위하여는 균일하고 완전한 안정화 반응을 유도하고 보다 에너지 소모가 적은 새로운 안정화 및 탄화기술이 요구되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 미국 Oak Ridge National Laboratory (ORNL)에서는 PAN 전구체 섬유의 안정화 반응에 그림 9에서 보듯이 플라즈마 장치를 이용하였으며, Hexel사에서는 저가 탄소섬유 개발을 위한 미국 DOE 프로그램의 지원을 받아서 직물용 PAN 섬유의 산화반응을 촉진시키고 안정화 시간을 줄이기 위하여 전자빔이나 감마선을 사용하였다. 그 결과 안정화 시간의 감소 뿐만이 아니라 인장강도도 증가하였으며, 이를 탄화시켜 목표치를 상회하는 인장강도 2.76 GPa, 탄성률 172 GPa, 신도 1%를 지나는 탄소섬유를 제조하였다.²³ 또한, 이들은 PAN 섬유의 대체 가능성이 있는 저가 탄소섬유의 전구체로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드 등도 조사하였다. 이들 중에서 폴리올레핀 섬유가 상업적으로 대량 이용이 용이하고 탄소함량이 높고 상대적으로 가격이 저렴하기 때문에 저가 탄소섬유 전구체로서 유망할 것으로 판단되어 왔다. 현 탄소섬유 제조 과정과 실질적인 거리감이 있어 PE 단섬유를 사용하여 저성능 탄소섬유는 제조되었으나, 폴리프로필렌 섬유의 경우 안정화 과정에서 고분자쇄가 절단되는 경향이 있어 성공적인 결과를 얻지 못하였다. Hexel사에서는 상업적으로 쉽게 이용할 수 있는 저밀도 선형 폴리에틸렌(LLDPE) 섬유를 사용하여 탄소섬유 연속 토우사를 제조하는데 성공하였다. LLDPE 섬유를 먼저 진한 황산과 반응으로 안정화시킨 후, 불활성 가스 분위기에서 탄화시켜 탄소섬유로 전환되는데, 이 공정으로부터 인장강도 1.54 GPa, 탄성률 134 GPa인 탄소섬유를 제조하였다. 공정에 대한 대량 생산 코스트를 모델링한 결과 상용 라지 토

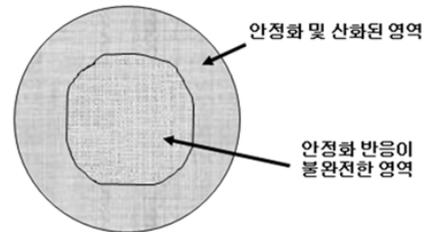


그림 8 불완전한 산화성 열처리에 의한 스킨-코어 구조.

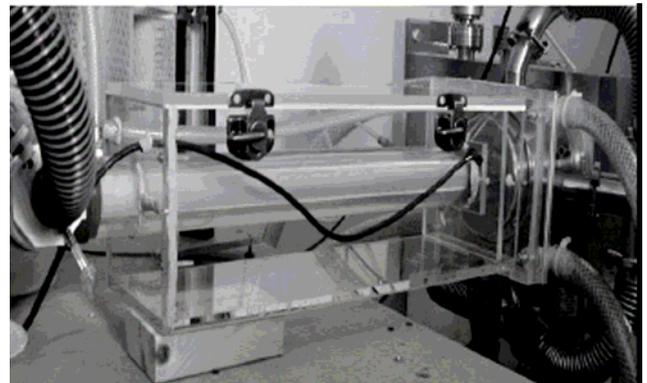


그림 9. 안정화 반응을 위한 advanced plasma reactor (ORNL).

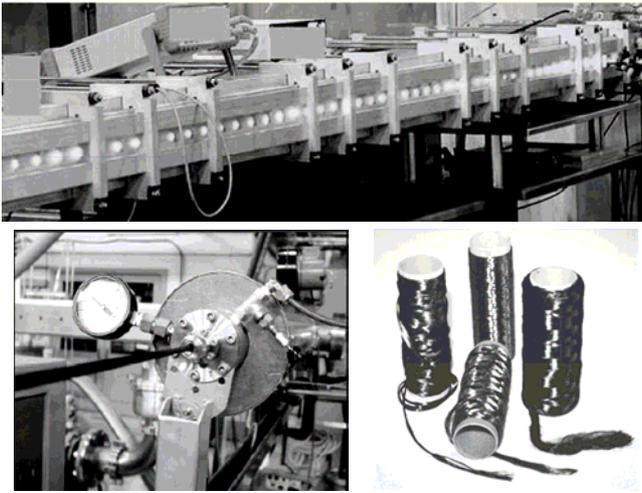


그림 10. 탄화공정을 위한 Microwave Assisted Plasma (MAP) reactor (ORNL, US).

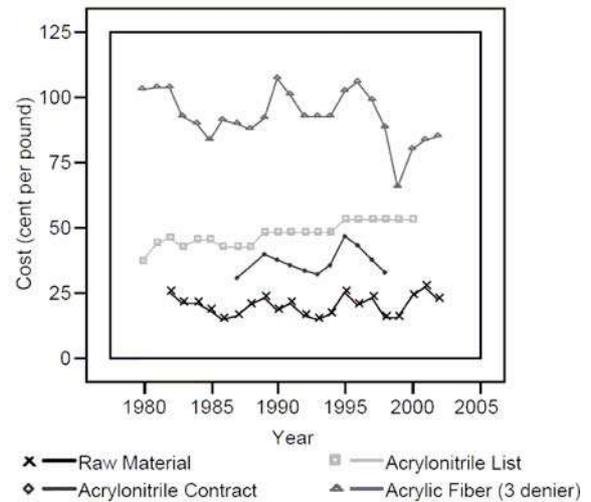


그림 11. 아크릴 섬유 원료 및 섬유비용 추세.²⁶⁻²⁸

표 2. 생산단계별 탄소섬유 비용 비교

공정단계	Conventional (\$/lb. of output)	MAP (\$/lb. of output)	% Change
전처리 ^a	3.88	3.78	-2.6
산화반응	1.34	1.09	-18.7
탄화반응	1.00	0.50	-50.0
흑연화반응	1.19	0.50	-58.0
표면처리 ^b	0.18	0.19	5.6
짜이징	0.16	0.15	-6.3
재료 핸들링	0.22	0.21	-4.5
Inspection & Building	0.32	0.28	-12.5
합계	8.30	6.70	-19.3

^a원재료 비용 포함. ^b기존 표면처리는 저가 건조기를 포함. MAP는 14개 6 kW 오븐이 필요. 탄소섬유생산량 : 2.2 million lbs/year. 50 K or 60 K PAN계 토우사.

우 PAN계 탄소섬유의 코스트와 비교될만한 것으로 나타났다.^{24,25}

그림 8에서 보듯이, 상용 직물용 PAN 섬유는 큰 단면적과 높은 선밀도 때문에 산화성 분위기에서 열에너지에 의한 안정화 반응은 불안정하게 일어난다. 현재 탄소섬유의 주된 고가의 제조비용은 고가의 전구체 섬유, 높은 장치비용 및 높은 에너지 소모비용에서 야기된다. 따라서, 전구체 생산비용과 탄소섬유화 전환반응의 비용을 저감하기 위하여, 최근 미국 Oak Ridge National Laboratory (ORNL)에서는 Microwave-Assisted Plasma (MAP) 기술을 개발하였다(그림 10). MAP 기술에 의해 제조된 탄소섬유의 모폴로지 및 물리적·기계적 특성은 현재 기존의 방법으로 제조된 PAN계 탄소섬유와 비교될만하다. 생산 라인 속도는 물성저하 없이 5.1 m/min에 이르며, 이 속도는 현재 종래의 저가 라지 토우사(50,000 필라멘트 이상) PAN 라인 속도와 비슷하거나 더 빠른 속도이며 현저히 낮은 저가비용으로 탄화 및 흑연화시킬 수 있는 혁신적 기술로 알려지고 있다. 이는 MAP 탄화공정이 종래의 열오븐 공정의 대체가 될 수 있음을 보여 주는 것이다. 표 2에서 보듯이, MAP 기술은 탄화 및 흑연화 비용을 적어도 50% 감소시킬 수 있으므로 전체적으로 상용 탄소섬유(\$8.00/lb)에 비하여 생산비용이 \$6.50/lb로 20% 저감시킬 수 있다. 이는 자동차 분야에서 탄소섬유 구조재의 활용 전망을 크게 고무시켜 주고 있다. 용액 방사에 의해 제조되는 아크릴 섬유의 가격은 2002년 기준으로 대략 85 cents/lb

이였으며,²⁶ 원료로부터 섬유로 변환비용은 58 cents/lb로 고비용이다. 이는 낮은 생산속도(200~500 m/min)와 용매회수가 고비용의 원인이 되고 있다(그림 11). 그러나, 탄소섬유 전구체는 표 2에서 보듯이, \$3.78/lb로 매우 고가이다. 따라서, 직물용 PAN 섬유를 이용하여 탄소섬유를 제조할 경우, 자동차용 복합체에 활용될 수 있을 정도로 충분히 저가인 탄소섬유를 생산할 수 있을 것으로 예상된다.

기존 상용 탄소섬유 및 흑연섬유는 안정화 반응 후 탄화공정을 거치게 되는데, 전체 탄화 단계는 1개 이상의 흑연 벽돌 라인 로에서 일반적으로 실행되며 탄화반응이 완료되는데 수 시간이 요구되는 길고 고가의 공정이다. MAP 기술에서는 탄소섬유 및 흑연섬유를 생산하는데 플라즈마 기술과 마이크로파를 사용한다. 안정화된 전구체는 약간의 장력 하에 비산성 분위기하에서 최종적으로 탄화 및 흑연화가 진행될때까지 점차 플라즈마 에너지와 마이크로파의 수준을 증대시킨다. 장치는 종래의 탄화로보다 훨씬 짧다. MAP 기술에 의해 생산된 탄소섬유의 기계적 특성은 현재 상용 50,000필라 탄소섬유 토우사(Fortafil 3(C))와 비교될 만 하다(표 3).

2.3 용액 방사에 의한 PAN 섬유를 이용한 탄소섬유

전구체 섬유의 저가화 방법에는 용액방사보다는 용융방사법에 의해 섬유를 제조하는 것이다. 이는 용액방사의 경우 고비용이 드는 용매 회수가 필요 없고 방사속도가 매우 높기 때문이다. PAN 공중합체에 MA, acrylic acid(AA) 및 VA 등이 10~15% 함유되어 있으면 공중합체의 연화점 및 점도가 낮아 저서 용융방사가 가능하게 된다. 용융방사에 의해 PAN 섬유를 제조하려는 수 많은 노력이 있어 왔지만 가장 성공적인 결과는 BP Amoco Chemicals사의 Amlon[®] 수지이다(그림 12). 용융방사가 가능한 이 수지로부터 제조되는 PAN 필라멘트의 비용은 60~75 cents/lb 정도로 용액방사에 의한 PAN 섬유(85 cents/lb) 및 탄소섬유 전구체(\$3.78/lb)에 비하여 저가이다. 그리고, Amlon[®] 섬유는 상용 용액방사에 의해 제조된 PAN 섬유보다 배향도가 높아 물성이 우수하다. 그러나, 용융 PAN 공중합체로부터 제조된 섬유는 기존 탄소섬유를 제조하는 공정인 산화성 열안정화 반응을 부여할 수 없기 때문에 안정화 반응전에 UV나 전자빔 등을 사용하여 가교화가 이루어져야 한다. 이러한 가교반응에 의해 산화반응 과정에서 전구체 섬유의 용융을 성공적으로 억제시킬 수 있었으나 이들로부터 제조되는 탄소섬유의 물성은 열악하였다. 이는 불안

표 3. MAP 기술에 의한 탄소섬유 물성 비교

	기존 공장 ^a	MAP 공장 ^b	PNGV 프로그램 목표 ^c	프로그램 대비 MAP 잇점
탄성률($\times 10^6 \text{lb/in}^2$)	31.1	31.7	25	Stiffer
강도($\times 10^3 \text{lb/in}^2$)	485.3	424.1	300	Stronger
절단신도(%)	1.5	1.3	1.0	More Deformable
밀도(g/cm^3)	1.77	1.83	N.A. ^d	
토우면적($\times 10^{-2} \text{cm}^2$)	2.17	1.9	N.A. ^d	
필라멘트직경(μm)	7.43	6.97	N.A. ^d	

^a50,000-필라멘트(50 K) 토우, Fortafil 3(C). ^b50 K 토우. ^c보다 안전하고 경제적인 자동차를 위한 New Generation of Vehicles(PNGV) 파트너쉽 목표. ^dPNGV 요구조건 아님.

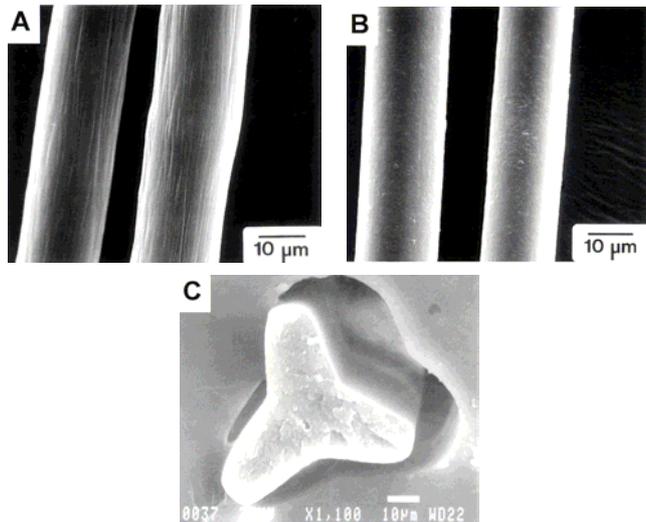


그림 12. 상용 PAN 섬유(A) 및 (B), (C) AMLON 용융방사 섬유.²⁹

전한 가교반응으로 표면에 기공 등 결함이 생성되어 탄소섬유의 물성에 악영향을 미쳤기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 광가교 반응성 단량체인 acryloyl benzophenone (ABP)과 공중합시켜 제조한 용융 PAN 섬유의 광가교 반응을 조사한 결과, UV에 1분 정도의 매우 짧은 노출에도 충분히 가교가 일어나 이어지는 안정화 반응이 성공적으로 진행되는 결과를 얻었다.³⁰⁻³²

2.4 리그닌을 이용한 탄소섬유의 제조

미국 DOE에서는 차세대 자동차에 탄소섬유 복합체를 사용하여 경량화를 추구함으로써 자동차 연료 소모를 혁신적으로 저감할 수 있을 것으로 예측하였다. 향후, 자동차 산업에서 탄소섬유가 본격적으로 이용되기 위해서는 탄소섬유의 생산이 크게 증대되어 가격이 \$3-5/lb까지 낮아져야 하는데, 이를 위해서는 PAN이나 피치 등을 대체할 수 있는 새로운 전구체가 요구된다. 미국에서 매년 생산되는 1,300만 대의 자동차와 경트럭에서 한대당 10~100 kg의 탄소섬유가 소비되면 세계 탄소섬유 생산량은 5~50배 증대가 필요하다. 리그닌, 셀룰로오스 섬유 및 재생 석유화학 섬유 및 이들 성분의 혼성체 등과 같은 신재생 및 재생 재료는 원래 가격이 매우 저렴하고 유가 변동에 민감하지 않으므로, 저가화 탄소섬유의 전구체로 매우 유망하기 때문에 리그닌을 탄소섬유 전구체로 이용하기 위한 연구들이 오래 전부터 진행되어 왔다.

0.1~2 중량% PEO나 acrylamide-acrylic acid 공중합체를 함유한 리그닌셀포닉산 수용액을 방사하여 제조한 섬유로부터 탄소섬유가 제조되었는데, 먼저 메탄올 수용액에 PEO를 용해시키고 암모니

움 리그닌 셀포닉산 수용액과 혼합하여 교반한 후, 여과하여 얻은 리그닌 32.3 중량%와 PEO 0.4 중량%를 함유한 용액을 건식방사하여 노란색의 섬유를 제조하고, 안정화 및 탄화반응을 거쳐 인장강도 0.83 GPa, 탄성률 34.3 GPa를 지닌 탄소섬유를 제조하였다. 또한, 스팀 처리한 목재로부터 용해성 리그닌을 얻고 유기용매나 알칼리로 추출한 다음에, 리그닌을 수소화 및 분해반응을 거쳐 질소분위기하에서 열처리한 다음 방사하여 섬유를 제조하고 이를 안정화 및 탄화반응을 거쳐 0.29~0.78 GPa의 인장강도를 갖는 탄소섬유가 제조되었다.³³ K. Sudo 등은³⁴ 목재의 스팀폭발처리로 얻은 리그닌을 감압하에서 수소화반응을 시킨 후, CHCl_3 에 용해되고 CS_2 에 불용인 성분을 300~350 °C에서 30분 동안 열처리하여 연화점이 110 °C이고, 145 °C 이상에서 용융되는 물질을 얻고, 이를 100 m/min 이상의 속도로 방사하여 전구체 섬유를 제조하고 공기중에서 산화반응을 거쳐 탄화시켜 직경이 7.6 μm , 신도 1.63%, 인장강도 0.66 GPa 및 탄성률 40.7 GPa인 탄소섬유를 제조하였다. C. M. Nelson 등은³⁵ 흑연성 탄소재료를 제조하기 위하여는 메조페이스라는 액정고분자를 사용하는데, 리그닌 액정피치를 제조하는데 있어 가교결합에 매우 민감한 산소작용기를 매우 높은 함량으로 리그닌이 지니고 있기 때문에 hydrothermal 반응을 통해 이들을 선택적으로 제거하여 리그닌계 피치의 메조페이스 함량을 증대시켰다.

H. Ichikawa 등은³⁶ 리그닌-페놀 공중합체와 70~103 °C의 연화점을 갖는 피치와의 혼합체(1/0.1)를 용융방사하고 안정화 및 탄화반응을 거쳐 인장강도 0.49 GPa, 신도 1.28% 및 탄성률 380 GP 탄소섬유를 제조하였다(피치가 함유되지 않은 경우 인장강도 0.444 GPa, 신도 1.31%, 탄성률 33.8 GPa). 이와 같이, 리그닌으로부터 탄소섬유의 제조가 오래전부터 성공적으로 이루어져 왔으나, 그 물성은 자동차용 탄소섬유 복합체에 이용되기에는 매우 열악하였다.

미국에서는 ORNL에서는^{37,38} 리그닌 혼성체를 용융방사한 섬유가 높은 수율로 탄화 및 흑연화될 수 있으며, 이들의 물성은 자동차용 복합체 분야에 응용 가능성이 있음을 제시하고, 리그닌 섬유의 입출 및 물성에 영향을 미치는 제반인자(리그닌 분자량, 조성변화, 리그닌-고분자 혼성체 상변화, 안정화 반응 중 표면가교 등)들을 연구하였다.

Yoshida 등은^{39,40} 하드우드 크라프트 리그닌(HKL)과 폴리프로필렌과 같이 서로 혼합되지 않은 고분자 혼성체(HKL/PP=62.5/37.5)로부터 제조한 코어-셸 구조의 전구체 섬유를 사용하여 안정화 및 탄화반응을 거친 후 별도의 활성화 과정없이 비표면적이 499 m^2/g 인 다공성 탄소섬유를 제조하여 리그닌 기반 탄소섬유가 활성탄소섬유의 좋은 전구체로 이용할 수 있음을 확인하였다.

3. 결론

차세대 자동차에 탄소섬유 복합체를 사용하여 경량화를 이루게 되면, 자동차 연료 소모를 혁신적으로 저감할 수 있을 것으로 기대되므로, 저가 탄소섬유에 많은 관심이 모아지고 있다. 그러나 향후, 자동차 산업에서 탄소섬유가 본격적으로 이용되기 위해서는 자동차 산업에서 사용하기에 적합한 물성(인장강도 1.73 MPa, 탄성률 172 GPa, 신도 1% 이상)을 지니며, 탄소섬유의 생산이 크게 증대되어, 현재의 탄소섬유 가격(\$15/lb)은 \$3~5/lb까지 낮아져야 한다. 미국에서 매년 생산되는 1,300만 대의 자동차와 경트럭에서 한대당 10~100 kg의 탄소섬유가 소비되면 세계 탄소섬유 생산량은 5~50배 증대가 필

요하게 되므로, 탄소섬유의 저가화는 현재 및 미래 탄소섬유 산업 및 자동차산업에게서 선택이 아닌 필수사항이라 하겠다.

탄소섬유의 저가화는 탄화과정에서 기존 기술대비 20% 비용절감을 이룰 수 있는 신기술이 등장하였으나, 탄소섬유 전체 비용중 43%를 차지하는 전구체 섬유(\$3.78/lb)의 저가화가 무엇보다도 시급하다. 직물용 PAN 섬유의 경우 대략 85 cents/lb이고, Amlon® 수지를 사용한 용융 PAN 섬유는 60~75 cents/lb, 그리고 셀룰로오스 다음으로 풍부한 신재생 자원인 리그닌은 이들보다도 저렴하다. 따라서, 이와 같은 저가의 전구체 섬유로부터 목표로 하는 물성을 지닌 탄소섬유 제조기술이 개발된다면, 미래 탄소섬유 산업의 전망은 매우 밝을 것으로 전망된다.

참고문헌

1. <http://www.zoltek.com/carbonfiber/future.phd>.
2. H. F. Friedlander, L. H. Peebles, Jr., J. Brandrup, and J. R. Kirby, *Macromolecules*, **1**, 79 (1968).
3. W. J. Burlant and J. L. Parsons, *J. Polym. Sci.*, **22**, 249 (1956).
4. L. A. Beltz and R. R. Gustafson, *Carbon*, **34**, 561 (1996).
5. M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1421 (2007).
6. E. Fitzer and D. J. Muller, *Carbon*, **13**, 63 (1975).
7. J. B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and S. Rebouillat, *Carbon fiber*, 3rd Ed., Marcel Dekker Inc., 1998.
8. US Patent 4,079,122, US Patent 4,397,831, US Patent 3,954,947.
9. A. Sedghi, R. E. Farsani, and A. Shokuhfar, *J. Mater. Proc. Tech.*, **198**, 60 (2008).
10. J. Mittal, R. B. Mathur, and O. P. Bahl, *Carbon*, **35**, 1713 (1997).
11. J. C. Chen and I. R. Harrison, *Carbon*, **40**, 25 (2002).
12. J. K. Lee, H. J. Shim, J. C. Lim, G. J. Choi, Y. D. Kim, and B. G. Min, *Carbon*, **35**, 837 (1997).
13. S. Chand, *Mater. Sci.*, **35**, 1303 (2000).
14. M. Kaburagi, Y. Bin, D. Zhu, C. Xu, and M. Matsuo, *Carbon*, **41**, 925 (2003).
15. J. S. Tsai and C. H. Lin, *Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3039 (1991).
16. D. Zhu, C. Xu, N. Nakura, and M. Matsuo, *Carbon*, **40**, 363 (2002).
17. D. D. Edie, *Carbon*, **36**, 345 (1998).
18. P. Rajalingam and G. Radhakrishnan, *Macromol. Chem. Phys.*, **C31**, 301 (1991).
19. A. Gupta and I. R. Harrison, *Carbon*, **34**, 1427 (1996).
20. J. C. Masson, *Acrylic Fiber Technology and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, p.363 (1995).
21. R. B. Mathur, O. P. Bahl, and J. Mittal, *Carbon*, **30**, 657 (1992).
22. J. Mittal, O. P. Bahl, R. B. Mathur, and N. K. Sandle, *Carbon*, **32**, 1133 (1994).
23. H. Dasarathy, B. C. Hansen, W. C. Schimpf, C. A. Leon y Leon, C. W. Herren, A. Frame, and P. W. Heatherly, *International SAMPE Technical Conference*, **34**(2002 M&P-Ideas to Reality), 520 (2002).
24. C. A. Leon y Leon, W. C. Schimpf, B. C. Hansen, C. W. Herren, A. Frame, and P. W. Heatherly, *International SAMPE Technical Conference*, **34**(2002 M&P-Ideas to Reality), 506 (2002).
25. C. A. Leon y Leon, R. A. O'Brien, J. J. McHugh, H. Dasarathy, and W. C. Schimpf, *International SAMPE Technical Conference*, **33**, 1289 (2001).
26. F. Hajduk, *Acrylic and Modacrylic Fibers, in Chemical Economics Handbook Marketing Research Report*, SRI Consulting, Menlo Park, CA, 2005.
27. J. Lacson, *Propylene, in Chemical Economics Handbook Marketing Research Report*, SRI Consulting, Menlo Park, CA, 2004.
28. W. K. Johnson and G. Toki, *Acrylonitrile, in Chemical Economics Handbook Marketing Research Report*, SRI Consulting, Menlo Park, CA, 2001.
29. J. A. Davidson, H.-T. Jung, S. D. Hudson, and S. Percec, *Polymer*, **41**, 3357 (2000).
30. M. C. Paiva, P. Kotasthane, D. D. Edie, and A. A. Ogale, *Carbon*, **41**, 1399 (2003).
31. M. J. Bortner, V. Bhanu, J. E. McGrath, and D. G. Baird, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2856 (2004).
32. A. K. Naskar, R. A. Walker, S. Proulx, D. D. Edie, and A. A. Ogale, *Carbon*, **43**, 1065 (2005).
33. DE 2118488 (1972), JP 62110922 A (1987).
34. K. Sudo and K. Shimizu, *Japan. Baiomasu Henkan Keikaku Kenkyu Hokoku*, **23**, 20 (1990).
35. C. M. Nelson, M. A. Serio, E. Kroo, S. Charpenay, R. Bas-silakis, R. Malhotra, and P. R. Solomon, *Proceedings-Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture and Industry*, 2nd, Portland, Oreg., Aug. 21-24 (1995).
36. JP 04194029 A (1992).
37. A. L. Compere, W. L. Griffith, C. F. Leitten, and J. T. Haffer, *International SAMPE Technical Conference*, **33**, 1306 (2001).
38. J. M. Pickel, W. L. Griffith, and A. L. Compere, *231st ACS National Meeting Abstract*, CELL-133, March 26-30 (2006).
39. T. Yoshida, S. Kubo, and J. F. Kadla, *Japan. Baiomasu Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*, **1**, 86 (2006).
40. S. Kubo, T. Yoshida, and J. F. Kadla, *J. Wood Chem. Tech.*, **27**, 257 (2007).