

저가 탄소섬유용 Lignin/Chlorinated Polyvinyl Chloride 블렌딩 섬유 제조 및 특성

Preparation and Characterization of Lignin/Chlorinated Polyvinyl Chloride Blended Fibers for Low-cost Carbon Fiber

*Corresponding author

Jaewoong Lee
(jaewlee@yu.ac.kr)

조채현, 이상오¹, 강다경², 홍성화³, 강찬규^{4**}, 이재웅*

영남대학교 파이버시스템공학과, ¹영남대학교 의류패션학과, ²(재)경북하이브리드부품연구원, ³한국섬유기계융합연구원, ⁴한경대학교 사회안전시스템공학과

**Co-corresponding author

Chankyu Kang
(safetyfirst@hknu.ac.kr)

Chaehyun Jo, Sangoh Lee¹, Dakyung Kang², Seonghwa Hong³,
Chankyu Kang^{4**} and Jaewoong Lee*

Department of Fiber System Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea
¹Department of Clothing and Fashion, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea
²Gyeongbuk Hybrid Technology Institute, Yeongcheon, Korea
³Korea Textile Machinery Research Institute, Gyeongsan, Korea
⁴Department of Civil, Safety, and Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong, Korea

Received_May 07, 2020
Revised_June 05, 2020
Accepted_June 22, 2020

Abstract In this study, lignin/chlorinated poly(vinyl chloride)(CPVC) blended fibers have been produced for the development of low-cost carbon fiber. Carbon fiber manufacturing was accomplished through stabilization and carbonization process. The lignin/CPVC blended fibers were prepared by wet spinning method. Dimethylacetamide (DMAc) and cyclohexanone in a ratio of 5:1(wt%) was employed as co-solvent. The ratio of lignin/CPVC was prepared at 0/10, 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, and 5/5(wt%). The spinning solution was extruded at a rate of 0.1 to 0.4ml/min according to the blending ratio. The speed of the rollers was the same for all ratios(draw ratio=1). Analysis of fiber cross-section by scanning electron microscopy(SEM) showed that as the lignin ratio increased in the same coagulation bath and distilled water, the pore size of the spinning fiber decreased. Therefore, the highest tensile strength of the blending fibers was 6.3±1.2MPa at the 5/5 ratio. The carbon fiber also showed the best tensile strength of 120.78±2.43MPa at 5/5 ratio.

Textile Coloration and Finishing
TCF 32-2/2020-6/111-120
© 2020 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords carbon fiber, lignin, chlorinated polyvinyl chloride, low-cost, blending

1. 서 론

탄소섬유는 우수한 기계적 성질을 가져 항공우주, 군사, 스포츠 및 여러 분야에 사용되고 있으며, 고성능 탄소섬유 제품 중 polyacrylonitrile(PAN) 기반 탄소섬유가 가장 많이 사용된다.

그러나 탄소섬유 전구체인 PAN의 높은 가격과 그에 상응하는 공정비용으로 인해 사용이 제한적이다. 이러한 이유로 세계

적으로 저가 탄소섬유에 대해 많은 연구가 진행되어 왔고 계속 연구 중에 있으며, 생산 비용의 약 50%를 차지하는 PAN을 대체 할 수 있는 섬유 고분자에 대한 연구들이 그 중 하나이다¹⁻³⁾.

목재 내 약 25% 존재하며, 전 세계에서 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 재료인 리그닌은 목재로부터의 펄프·제지 제조 공정에서 분리·추출 되어 부산물로 배출되는데, 이는 심각한 공해문제가 되고 있다. 현재 리그닌의 이용에 관한 많은 연구가

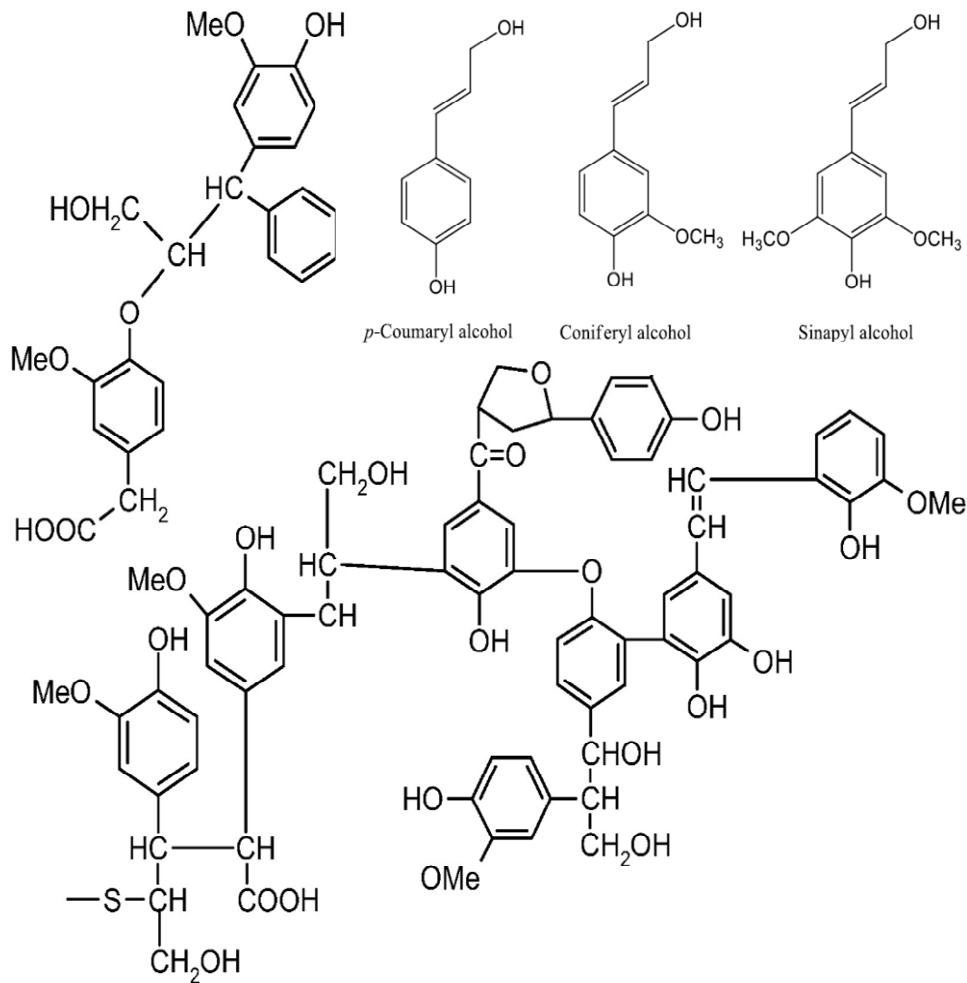


Figure 1. Chemical structure of kraft lignin and three alcohol groups.

진행되었으며, 리그닌을 분산제, 접착제, 계면활성제 및 화장품 등에 적용시키는데 성공하였다. 하지만 사용되는 리그닌의 양이 배출되는 리그닌의 2% 미만으로 적용되는 양이 현저히 부족하기 때문에 더 많은 적용분야가 필요한 실정이다. 저렴한 가격과 탄소 함량 약 65%라는 이유로 저가 탄소섬유 연구에 있어서 PAN 대체 물질로 각광 받아 리그닌으로부터의 저가 탄소섬유 제조에 대한 연구가 계속되고 있다⁴⁻⁷⁾.

목재의 종류 및 전처리 방법에 따라 리그닌은 그 종류가 다양하다. 목재의 종류에는 침엽수, 활엽수, 초본류가 있으며, 그 종류에 따라 서로 다른 리그닌 함량이 확인된다. 리그닌의 분자 구조 역시 그 종류에 따라 상이한 구조를 나타내며, Figure 1과 같이 기본적으로 *p*-Coumaryl alcohol, Syringyl alcohol, Coniferyl alcohol의 세 가지 전구체의 결합에 의해서 이루어진다. 또한 리그닌은 전처리 방법에 따라, 고온 아황산 처리에 의해 얻어지는 설파이트 리그닌(sulfite lignin), 고온 유기 용매 처리에 의해 얻어지는 유기 용매 리그닌(organosolv lignin), 고온-고압 증기 처리에 의해 얻어지는 증기 폭쇄 리그닌(steam explosion lignin) 및 약산으로 셀룰로오스 분리 후 리그닌을 회수하여 얻어지는 약산 처리 리그닌(dilute acid lignin) 등 많

은 종류의 리그닌들이 연구되었다. 그 중 크라프트 리그닌(kraft lignin)은 펄프-제지 제조 공정 중 배출 되는 흑액을 고온에서 황산나트륨(sodium sulfide)과 수산화나트륨(sodium hydroxide) 용액을 처리하여 얻어지는 리그닌으로, 비교적 입수가 용이하고 탄소섬유 제조 시 뛰어난 기계적 성질을 나타내는 장점이 있다⁸⁻¹⁵⁾.

리그닌 기반 탄소섬유를 제조하기 위해서는 리그닌을 개질할 필요성이 있었으며, 아세트산무수물(acetic anhydride)을 통한 아세틸화, 페놀(phenol)을 통한 페놀화 등의 화학적 처리를 진행하여 탄소섬유를 제조하였다. 하지만 리그닌 개질로 인한 고가화로 저가 탄소섬유의 목적에 적합하지 않은 결과가 나왔으며, 이후 화학적 처리 없이 리그닌 섬유를 제조하였지만, 제조된 탄소섬유의 강도가 현저히 낮아 상용화되지 못하였다¹⁶⁻²⁰⁾.

결과적으로 리그닌만으로 제조된 탄소섬유는 만족스러운 결과를 도출하기에는 제한적이었다. 이후 리그닌과 섬유형성 고분자와의 블렌딩 탄소섬유에 대한 연구가 진행되었으며, poly(vinyl alcohol)(PVA), poly(ethylene oxide)(PEO), poly(propylene)(PP), poly(ethylene terephthalate)(PET), poly(lactic acid)(PLA), poly(acrylonitrile)(PAN) 등과 같이 많은 섬유 형성

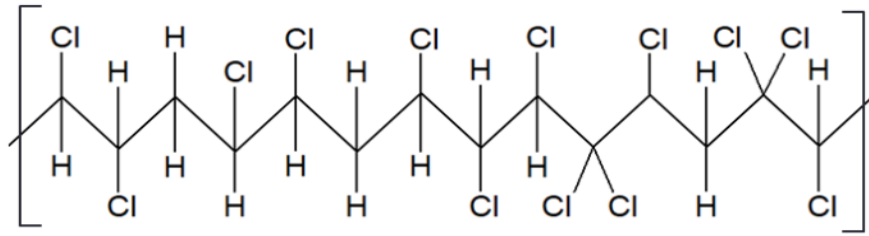


Figure 2. Chemical structure of chlorinated poly(vinyl chloride)(CPVC).

고분자들과의 블렌딩 연구가 진행되었다. 하지만 상용화 할 만큼의 물성을 지닌 탄소섬유가 제조되지 않았으며, 저가 탄소섬유 제조에 대한 연구는 꾸준히 진행 중에 있다²¹⁻²⁵. 그 중에서 poly(vinyl chloride)(PVC)를 염소화 시켜 제조된 chlorinated poly(vinyl chloride)(CPVC, 염소 함량 67.3%)는 저가 탄소섬유 전구체로서 그 가능성이 높다.

Figure 2와 같은 구조를 가져 PVC보다 염소 비율이 10% 가량 더 높으며, 이로 인해 PVC보다 열과 압력에 강한 특성을 나타낸다(PVC는 최대 사용온도가 60°C인 것에 비해 CPVC는 90°C 이상에서도 사용이 가능하다). PVC보다 열에 강한 특성으로 인해, 탄화 진행 시 안정화 단계에서 열용착이 발생해 탄소섬유 제조가 불가능한 PVC와 달리 CPVC는 선행 연구에서 안정화 및 탄화를 거쳐 탄소섬유를 제조하여 탄소섬유 전구체 및 섬유형성 고분자로서 그 가능성을 확인하였다^{26,27}.

따라서 본 연구에서는 리그닌과 섬유고분자와의 블렌딩에 대한 선행연구들에 이어 리그닌과 CPVC블렌딩 섬유의 방사성 및 탄화가능성과 블렌딩 함량별 특성을 분석하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

리그닌은 무림P&P(주)(Korea)의 크라프트 리그닌을 제공받아 사용하였으며, chlorinated poly(vinyl chloride)(CPVC, 염소 함량 67.3% 및 중합도 1000±50)는 한화케미칼(주)의 파우더를 사용하였다. 크라프트 리그닌과 CPVC 블렌딩을 위해 공용매(co-solvent)로 N,N-dimethylacetamide(DMAC, sigma aldrich korea, 99.5%, Korea)와 Cyclohexanone(sigma aldrich korea, 99.8%, Korea)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 크라프트 리그닌/chlorinated poly(vinyl chloride) 블렌딩 방사용액 제조

크라프트 리그닌은 잔존하고 있을 수용성 성분을 제거하기 위해 80°C 증류수에서 2시간 처리 후 60°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 크라프트 리그닌/chlorinate poly(vinyl chloride) (CPVC) 블렌딩 방사용액을 제조하기 위해 공용매(co-solvent)

로 N,N-dimethylacetamide(DMAC)와 cyclohexanone을 5:1 (wt%)의 비율로 사용하였다. 크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 방사용액은 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9 및 0/10(wt%)의 비율로 제조하였으며, 방사용액의 농도는 25%로 모든 비율에서 동일하게 제조하였다. 크라프트 리그닌과 CPVC를 상온에서 각각 2시간씩 녹인 후 블렌딩하여 2시간을 더 녹였으며, 마지막으로 용액 내 기포 제거를 위해 40°C에서 1~2시간 방치해두었다.

2.2.2 습식방사를 통한 크라프트 리그닌/chlorinated poly(vinyl chloride) 블렌딩 섬유 제조 및 탄소 섬유 제조

습식방사는 다음과 같이 진행하였다. 방사구는 21게이지(내경 0.57mm) mono hole을 사용하였으며, 응고욕은 증류수를 사용하였다. 방사용액은 도프탱크에서 기어펌프를 통해 블렌딩 비율에 따라 0.1~0.4ml/min의 속도로 응고욕으로 토출되었으며, 5개의 수세욕을 지나 8~10ml/min의 속도로 권취되었다.

Roller speed는 모든 블렌딩 비율에서 동일하게 진행하였다. 방사된 섬유는 잔존 용매를 제거하기 위해 40°C 증류수에 24시간 방치하였으며, 상온에서 24시간 건조시켰다. 제조된 전구체 섬유를 안정화 및 탄화공정을 거쳐 탄소섬유 제조를 진행하였다. 안정화 공정은 20~100°C까지 27분간 승온, 100~280°C까지 0.5°C/min의 속도로 6시간 승온 후 30분간 유지시켜 진행하였으며, 25°C~1100°C까지 약 4.8°C/min의 속도로 4시간 승온 후 10분간 유지시켜 탄화를 진행하였다.

2.3 분석

2.3.1 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA)

크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 비율에 따른 열분해 온도를 비교 분석하기 위해 TG-DTA(SDT Q600, TA Instruments, USA) 분석기기를 사용하여 질소 분위기 하에서 10°C/min의 속도로 최대온도 800°C까지 설정하여 측정하였다.

2.3.2 적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

FT-IR(Spectrum100, Perkin Elmer, USA)을 통해 크라프트 리그닌과 CPVC 블렌딩에 따른 화학구조 형태를 파악하고, 그에 따른 두 물질의 혼합 여부를 확인하였다. 분석은 600~

4000cm⁻¹의 범위에서 진행하였다.

2.3.3 동적기계분석기(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

크라프트 리그닌과 CPVC의 블렌딩 비율에 따른 혼합성 및 Tg의 변화를 관측하기 위해 DMA(Q800, TA Instruments, USA)를 사용하여 온도 범위 -100°C~150°C에서 진행하였으며, 1cm × 4cm 크기의 필름을 사용하여 측정하였다.

2.3.4 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)

습식방사를 통해 제조된 섬유 및 탄소섬유의 블렌딩 비율별 표면, 단면 형상 비교 분석을 위해 FE-SEM(S-4100, Hitachi, LTD., Japan)으로 관찰하였으며, 표면 이미지를 통해 블렌딩 비율별 직경을 측정하였다.

2.3.5 X-선 회절 분석기(X-Ray Diffraction, XRD)

XRD(DIATOME, MPD)를 사용하여 크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 비율에 따른 결정 구조 및 결정 상태를 확인하였다. 2θ값 5°~30°의 범위(wave length(λ) : 0.154)에서 조사하였으며, 그에 따른 결정화도 peak 변화를 분석하였다.

2.3.6 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM)

크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유 및 탄소섬유의 인장강도, 탄성률 및 파단신율을 확인하기 위해 UTM(OTT-05, Oriental, Korea)을 사용하여 측정하였다. 샘플 길이는 25mm로 제조하였으며, 인장 시험 속도는 0.5mm/min으로 설정하여 측정하였다.

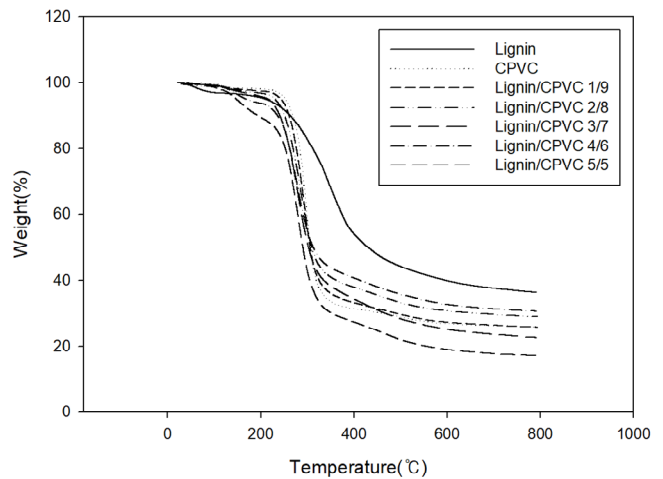


Figure 3. Thermal characterization under different blending ratio of lignin, CPVC powder and lignin/CPVC blended fiber.

3. 결과 및 고찰

3.1 크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 열적 특성

열중량 분석기(TGA)를 사용하여 크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 블렌딩 비율에 따른 열분해온도 변화를 측정하였으며, 비교 분석을 위해 리그닌과 CPVC 각각의 열분해온도도 측정하여 Figure 3 및 Table 1에 그 결과를 나타내었다.

Figure 3의 결과에서 보이는 바와 같이 크라프트 리그닌의 비율이 줄어들고 CPVC의 비율이 증가할수록 초기분해온도 (Initial Decomposition Temperature, IDT)가 상승하는 모습을 볼 수 있는데, 이는 Table 1에서 알 수 있듯이, CPVC가 리그닌 대비 초기분해(5wt% loss) 온도가 높으며 그로 인한 결과로 사료된다. 또한 크라프트 리그닌의 경우는 200°C 이하의 온

Table 1. Thermal decomposition temperature of 5% weight loss and 10% weight loss of lignin/CPVC blended fibers

| Samples | Temperature | |
|-------------------|----------------|-----------------|
| | 5% weight loss | 10% weight loss |
| Lignin | 210°C | 262°C |
| CPVC | 252°C | 269°C |
| Lignin/CPVC : 1/9 | 243°C | 261°C |
| Lignin/CPVC : 2/8 | 230°C | 251°C |
| Lignin/CPVC : 3/7 | 216°C | 240°C |
| Lignin/CPVC : 4/6 | 169°C | 236°C |
| Lignin/CPVC : 5/5 | 148°C | 193°C |

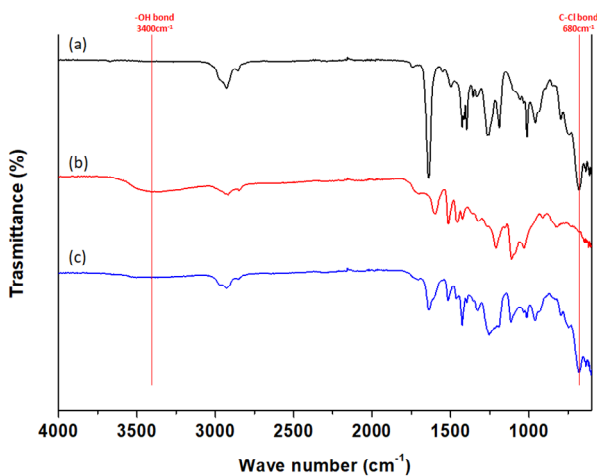


Figure 4. FT-IR analysis of lignin, CPVC and lignin/CPVC blend ed film: (a) CPVC film, (b) lignin film and (c) lignin/CPVC(50:50, wt%) blended film.

도에서 alkyl group 및 OH group의 열분해가 진행되는 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 리그닌의 비율이 증가할수록 200°C 이하에서 더 많은 열분해가 진행되는 것을 확인 할 수 있다²⁸⁾.

Table 1에 나타나듯이 CPVC 비율이 증가할수록 4~10°C 정도의 열분해온도가 상승하는 경향을 보였으며, lignin/CPVC의 5/5, 4/6 및 3/7 비율에서의 비교적 높은 온도 차이는 앞서 언급한 크라프트 리그닌의 alkyl group과 OH group의 분해에 의한 결과로 사료된다.

3.2 크라프트 리그닌과 CPVC의 블렌딩 특성

크라프트 리그닌과 CPVC의 블렌딩 여부를 확인하기 위해 크라프트 리그닌, CPVC 및 크라프트 리그닌/CPVC(50:50, wt%) 블렌딩 필름을 제조하여 FT-IR 분석을 진행하였다. 600 ~ 4000 wave number(cm^{-1}) 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Lignin은 높은 탄소함량으로 인해 2800cm^{-1} 에서 C-H, $1400\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic ring, $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 에서 C-C 결합 피크를 각각 확인 할 수 있었으며, 또한 *p*-coumaryl alcohol, syringyl alcohol, coniferyl alcohol과 같은 알콜 그룹으로 인해 3400cm^{-1} 에서 -OH 결합 피크를 확인 할 수 있었다. CPVC는 1000cm^{-1} 과 1200cm^{-1} 에서 C-C, 750cm^{-1} 에서 CCl_2 , 680cm^{-1} 에서 C-Cl 결합 피크를 각각 확인 할 수 있었다. 크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 필름(50:50, wt%)의 FT-IR 측정 결과, 3400cm^{-1} 에서 -OH 결합 피크와 680cm^{-1} 에서 C-Cl 결합 피크가 동시에 확인되었으며, 이로 인해 두 물질이 블렌딩 되었음을 확인 할 수 있었다^{29,30)}.

크라프트 리그닌과 CPVC의 블렌딩 비율에 따른 유리전이온도(Glass transition temperature, Tg)를 비교하고 그 결과를 분석하여 비율별 혼합성을 확인하기 위해 동적기계분석(DMA)을 진행하였다. 분석은 비율별 필름을 제조하여 진행하였으며,

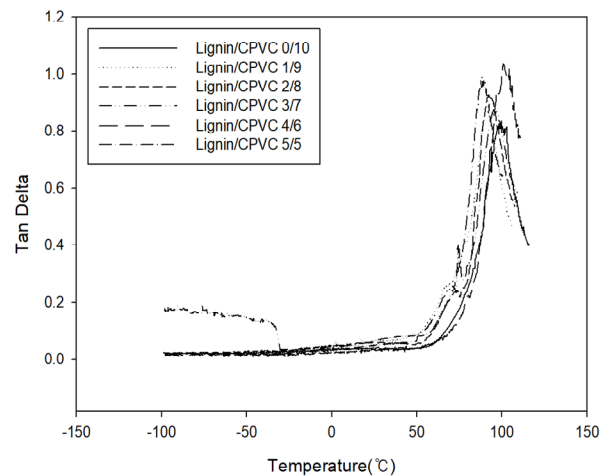


Figure 5. DMA results under different blending ratio of lignin/CPVC blended film.

$\tan\delta$ 선도에서 결정된 유리전이온도가 최고점이 명확하여 쉽게 구할 수 있는 장점이 있어 $\tan\delta_{\max}$ 에서의 온도를 통해 유리전이온도를 확인하였다³¹⁾. 그 결과를 Figure 5와 Table 2에 나타내었다.

리그닌의 비율이 증가함에 따라 약 2~5°C의 유리전이온도가 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, 이는 Tg가 CPVC에 비해 비교적 높은(약 110°C~150°C) 리그닌의 비율이 증가함에 따라 나타난 결과로 사료된다^{32,33)}.

리그닌/CPVC의 1/9, 2/8, 3/7, 4/6비율의 경우 유리전이온도의 shift를 통해 그 블렌딩 여부를 확인할 수 있었지만, 5/5 비율의 경우 88.36°C로 블렌딩 필름 중 가장 낮은 유리전이온도의 결과를 나타내었고 이는 경향성에서 벗어난 결과로 여겨지며, 향후 추가적인 분석 및 논의가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

Table 2. DMA data table of lignin/CPVC blended fibers

| Samples | Peak temperature, $\tan\delta_{\max}$ (°C) |
|--------------------|--|
| Lignin/CPVC : 0/10 | 99.97°C |
| Lignin/CPVC : 1/9 | 90.88°C |
| Lignin/CPVC : 2/8 | 93.34°C |
| Lignin/CPVC : 3/7 | 95.68°C |
| Lignin/CPVC : 4/6 | 100.94°C |
| Lignin/CPVC : 5/5 | 88.36°C |

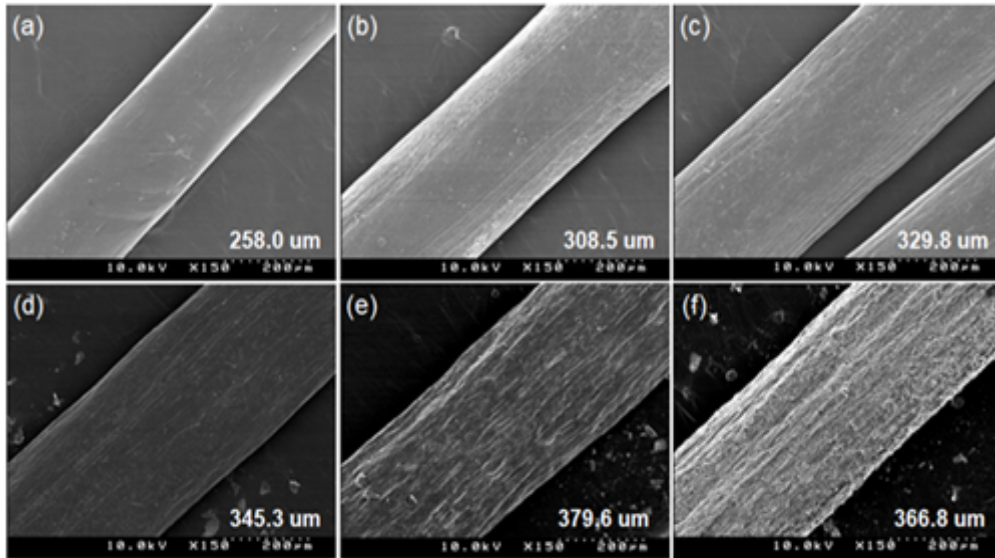


Figure 6. SEM surface image and mean diameter of (a) lignin/CPVC : 0/10, (b) lignin/CPVC : 1/9, (c) lignin/CPVC : 2/8, (d) lignin/CPVC : 3/7, (e) lignin/CPVC : 4/6 and (f) lignin/CPVC : 5/5.

3.3 블렌딩 섬유의 표면 및 단면 분석

크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 혼합 비율에 따른 표면 및 직경 변화를 확인하기 위해 촬영된 SEM 이미지를 토대로 평균 직경을 계산하여 Figure 6에 나타내었다. 리그닌 비율이 증가할수록 점차 거칠어지는 표면을 확인 할 수 있었으며, 평균 직경 또한 증가하는 경향을 보였다. 이는 섬유형성능이 상대적으로 낮은 리그닌이 고화되면서 거친 표면을 형성 한 것으로 추측되며, 상대적으로 섬유형성능이 우수한 CPVC의 경우

고화 후에도 그 표면은 더 평활하게 유지 되는 것으로 여겨진다. 또한 리그닌 성분의 감소에 따른 섬유 직경의 감소 경향은 CPVC의 비율 증가에 따른 방사용액의 점도 상승 및 고화 후 CPVC의 연신 특성이 최종 리그닌/CPVC 섬유의 직경 감소를 유도한 것으로 사료된다.

Figure 7에 블렌딩 섬유의 혼합 비율에 따른 단면 이미지를 나타내었다. 단면이 타원형으로 나타난 것은 lignin/CPVC 블렌딩 섬유의 특성상 신율이 낮아 건조기를 거칠 시 그 장력을 견디지 못해 사절이 발생하여 건조기 공정을 생략한 후 권취를

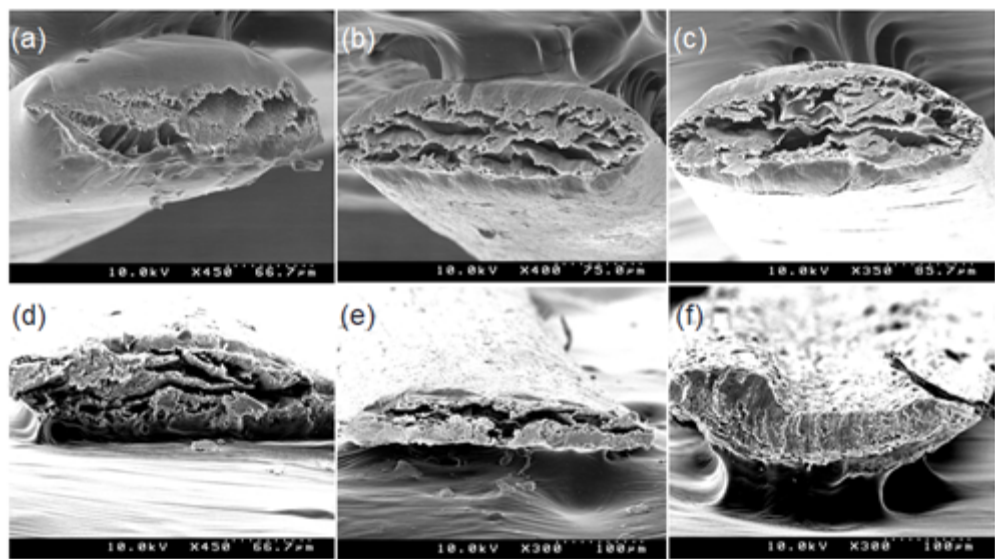


Figure 7. SEM cross-sectional image of (a) lignin/CPVC : 0/10, (b) lignin/CPVC : 1/9, (c) lignin/CPVC : 2/8, (d) lignin/CPVC : 3/7, (e) lignin/CPVC : 4/6 and (f) lignin/CPVC : 5/5.

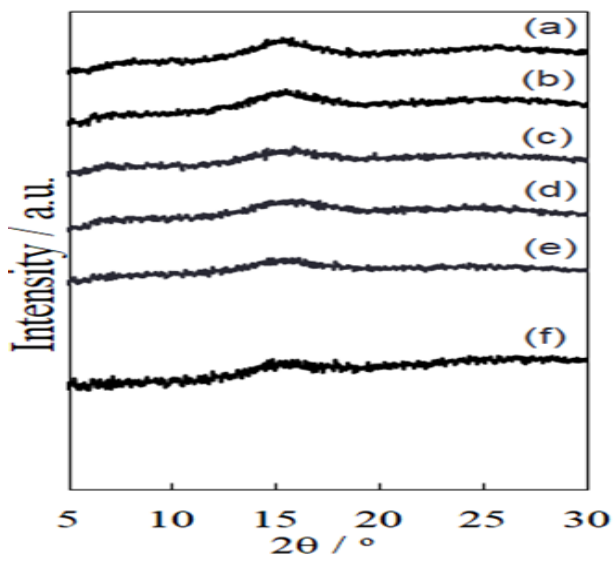


Figure 8. XRD pattern of (a) lignin/CPVC : 0/10, (b) lignin/CPVC : 1/9, (c) lignin/CPVC : 2/8, (d) lignin/CPVC : 3/7, (e) lignin/CPVC : 4/6 and (f) lignin/CPVC : 5/5.

진행하였으며, 이로 인해 권취 후 젖은 상태에서 자연건조가 진행되면서 상층 필라멘트에 가해진 압력에 의해 압착되었기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌 비율이 감소할수록 섬유 내 기공의 크기 및 분포가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 습식방사 시 적용된 응고욕인 증류수에 의한 결과로 사료된다. 모든 블렌딩 비율에서 응고욕을 동일하게 증류수로 진행하였고 5/5 비율은 (a)에서 보이는 바와 같이 응고욕이 적합하여 기공이 전혀 보이지 않는 매끄러운 단면을 보였으며, (b)부터는 같은 응고욕 조건에서 고화속도 차이로 인해 기공의 크기가 달라진 것으로 볼 수 있다.

3.4 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 결정화도 및 기계적 특성

리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 혼합 비율에 따른 XRD 측정 결과 및 결정화도 그래프를 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다.

Figure 8에서 알 수 있듯이 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 경우 블렌딩 비율에 관계없이 15.8°의 2θ값에서 피크를 확인할 수 있었으며, 리그닌/CPVC(2/8, wt%)인 (c)를 기준으로 리그닌의 비율이 많아지거나 적어질수록 intensity가 증가하였다.

이 결과는 Figure 9에 나타낸 결정화도 그래프에서도 동일하게 (c)를 기준으로 양 끝으로 갈수록 결정화도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Figure 7의 단면 이미지에서 확인하였듯이, 섬유 내 기공 형성 정도에 따른 결과로 사료된다. (a)와 (b)의 경우는 리그닌의 비율이 높지만 응고욕이 비교적 섬유에 적합하여 적은 기공으로 인해 결정화도가 (c)보다 높은 결과를 나타낸 것이며, (d), (e), (f)는 기공은 (c)보다 많지만 결정성이 비교적 높은 CPVC의 비율이 높아지면서 결정화도가 다시 높아

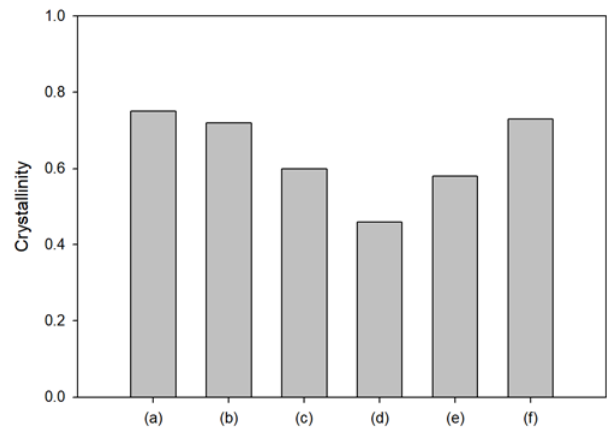


Figure 9. Crystallinity graphs of (a) lignin/CPVC : 0/10, (b) lignin/CPVC : 1/9, (c) lignin/CPVC : 2/8, (d) lignin/CPVC : 3/7, (e) lignin/CPVC : 4/6 and (f) lignin/CPVC : 5/5.

진 것으로 볼 수 있다.

Figure 10과 Table 3에 크라프트 리그닌/CPVC 블렌딩 섬유의 혼합 비율에 따른 인장강도, 탄성률, 파단신율 및 인장강도를 나타내었다. 인장강도 그래프 역시 Figure 9의 결정화도 그래프와 같은 리그닌/CPVC(2/8, wt%)(c)를 기준으로 양측으로 강도가 커지는 V형태의 경향성을 띄었으며, 블렌딩 섬유 중에서 5/5비율에서 6.3 ± 1.2 MPa로 가장 높은 인장강도를 보였다. 이는 앞서 언급하였듯이, 응고욕(증류수)이 5/5비율에 가장 적합하여 기공이 비교적 적게 형성되므로 인한 결과로 사료된다.

파단신율의 경우 블렌딩 비율에 따라 인장강도 결과와 비슷한 경향을 나타내었으며, 1/9와 0/10의 비율에서 CPVC의 비율이 높아짐에 따라 신도가 급격히 상승하는 모습을 보였다.

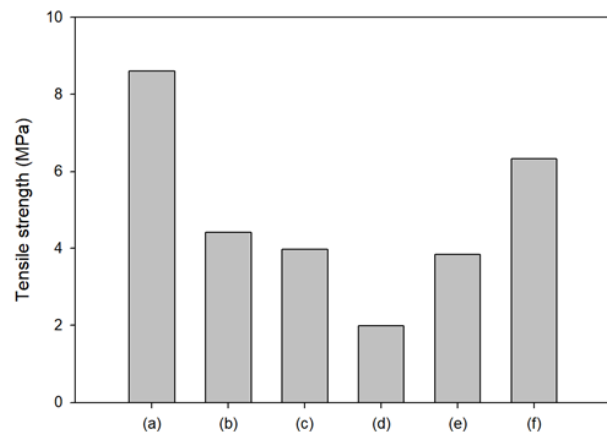


Figure 10. Tensile strength of (a) lignin/CPVC : 0/10, (b) lignin/CPVC : 1/9, (c) lignin/CPVC : 2/8, (d) lignin/CPVC : 3/7, (e) lignin/CPVC : 4/6 and (f) lignin/CPVC : 5/5.

Table 3. Mechanical properties data of lignin/CPVC blended fibers

| Samples | Diameter (μm) | Tensile strength (MPa) | Young's modulus (GPa) | Break elongation (%) |
|--------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Lignin/CPVC : 0/10 | 258.0 | 8.6 ± 0.3 | 56.2 ± 3.5 | 15.3 ± 1.1 |
| Lignin/CPVC : 1/9 | 308.5 | 4.4 ± 0.2 | 65.7 ± 3.1 | 6.7 ± 0.4 |
| Lignin/CPVC : 2/8 | 329.8 | 4.0 ± 0.3 | 170.1 ± 16.6 | 2.3 ± 0.2 |
| Lignin/CPVC : 3/7 | 345.3 | 2.0 ± 0.3 | 292.6 ± 40.9 | 0.7 ± 0.2 |
| Lignin/CPVC : 4/6 | 379.6 | 3.8 ± 0.3 | 284.4 ± 26.3 | 1.3 ± 0.2 |
| Lignin/CPVC : 5/5 | 366.8 | 6.3 ± 1.2 | 233.9 ± 47.2 | 2.7 ± 0.4 |

이는 CPVC 섬유 고유의 20~30%라는 높은 파단신율에 기인한 것으로 사료된다.

3.5 리그닌/CPVC 탄소섬유의 기계적 특성

Table 4에 리그닌/CPVC 블렌딩 비율에 따른 직경, 인장강도, 탄성률, 파단신율 값을 나타내었다. 안정화 및 탄화공정은 모든 시료에 대해서 동일하게 진행하였으며, 안정화 온도 270°C, 탄화온도 1100°C에서 처리하였다. 탄소섬유의 평균 직경 및 인장강도 또한 전구체 섬유와 같은 경향성을 나타내었으며, 5/5 비율에서 인장강도 120.78MPa, 탄성률 8.29GPa로 가장 우수한 수치를 나타내었다.

4. 결 론

습식방사를 통해 lignin/CPVC 블렌딩 섬유를 DMAc와 cyclohexanone을 co-solvent로 하여 순수 CPVC부터 5/5비율까지 제조를 진행하였으며, 그 섬유를 안정화 및 탄화를 거쳐 탄소섬유 제조까지 진행하였다. 제조된 섬유는 리그닌 비율이 증가할수록 초기 열분해온도가 감소하였으며, 표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있었고 평균 직경 또한 증가하는 경향

을 나타내었다. 또한 리그닌 비율이 증가할수록 섬유 내 기공의 크기와 분포가 감소하였으며, 리그닌 비율이 가장 높은 5/5 비율에서는 가장 매끄러운 단면을 나타내었다. 이는 응고욕에 대한 블렌딩 비율별 응고속도 차이에 의한 결과로 사료되며, 이로 인해 리그닌의 비율이 증가할수록 인장강도가 낮아질 것이라는 추측과는 다른 결과를 나타낸 것으로 보인다. 순수 CPVC를 제외한 블렌딩 섬유 중 5/5 비율의 블렌딩 섬유가 6.3 ± 1.2 MPa로 가장 우수한 인장강도를 나타내었으며, 제조된 탄소섬유 인장강도에서도 5/5비율이 120.78 ± 2.43 MPa로 가장 높은 수치를 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 고분자 블렌딩을 통한 저가 탄소섬유 소재의 가능성을 확인하였다. 다만, 인장강도가 상업화에 미치지 못할 수준이므로 응고욕 조건 설정 등의 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

References

1. N. Yusof and A. F. Ismail, Post Spinning and Pyrolysis Processes of Polyacrylonitrile(PAN)-based Carbon Fiber and Activated Carbon Fiber: A Review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**, 1(2012).

Table 4. Mechanical properties data of lignin/CPVC blended carbon fibers

| Carbon fiber | Diameter (μm) | Tensile strength (MPa) | Young's modulus (GPa) | Break elongation (%) |
|-------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Lignin/CPVC : 3/7 | 167.6 | 20.75 ± 2.94 | 3.26 ± 1.98 | 0.77 ± 0.35 |
| Lignin/CPVC : 4/6 | 177.5 | 54.44 ± 2.66 | 4.44 ± 0.36 | 1.23 ± 0.15 |
| Lignin/CPVC : 5/5 | 174.9 | 120.78 ± 2.43 | 8.29 ± 1.03 | 1.47 ± 0.15 |

2. M. A. Rahman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, The Effect of Residence Time on the Physical Characteristics of PAN-based Fibers Produced using a Solvent-free Coagulation Process, *Materials Science and Engineering A*, **448**, 275(2007).
3. D. Sawai, Y. Fujii, and T. Kanamoto, Development of Oriented Morphology and Tensile Properties upon Superdawning of Solution-spun Fibers of Ultra-high Molecular Weight Poly(acrylonitrile), *Polymer*, **47**, 4445(2006).
4. M. Norgren and H. Edlund, Lignin: Recent Advances and Emerging Applications, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **19**, 409(2014).
5. D. A. Baker and T. G. Rials, Recent Advances in Low-Cost Carbon Fiber Manufacture from Lignin, *Appl. Polym. Sci.*, **130**, 713(2013).
6. M. Norgren, H. Edlund, L. Wagberg, B. Lindström, and G. Annergren, Aggregation of Kraft Lignin Derivatives under Conditions Relevant to the Process, Part I: Phase Behaviour, *Colloids and Surfaces A*, **194**, 85(2001).
7. H. Mainka, O. Täger, E. Körner, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, and A. S. Herrmann, Lignin - an Alternative Precursor for Sustainable and Cost-effective Automotive Carbon Fiber, *Journal of Materials Research and Technology*, **4**(3), 283(2015).
8. M. Yan, D. Yang, Y. Deng, P. Chen, H. Zhou, and X. Qiu, Influence of pH on the Behavior of Lignosulfonate Macromolecules in Aqueous Solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **371**, 50(2010).
9. D. Yang, X. Qiu, M. Zhou, and H. Lou, Properties of Sodium Lignosulfonate as Dispersant of Coal Water Slurry, *Energy Conversion and Management*, **48**, 2433(2007).
10. G. E. Fredheim, S. M. Braaten, and B. E. Christensen, Molecular Weight Determination of Lignosulfonates by Size-exclusion Chromatography and Multi-angle Laser Light Scattering, *Journal of Chromatography A*, **942**, 191(2002).
11. A. L. Macfarlane, R. Prestidge, M. M. Farid, and J. J. J. Chen, Dissolved Air Flotation: A Novel Approach to Recovery of Organosolv Lignin, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 15(2009).
12. J. F. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere, and W. Griffith, Lignin-based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications, *Carbon*, **40**, 2913(2002).
13. X. Du, J. Li, and M. E. Lindström, Modification of Industrial Softwood Kraft Lignin using Mannich Reaction with and without Phenolation Pretreatment, *Industrial Crops and Products*, **52**, 729(2014).
14. I. Norberg, Y. Nordström, R. Drougge, G. Gellerstedt, and E. Sjöholm, A New Method for Stabilizing Softwood Kraft Lignin Fibers for Carbon Fiber Production, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3824(2013).
15. A. V. Gidh, S. R. Decker, T. B. Vinzant, M. E. Himmel, and C. Williford, Determination of Lignin by Size Exclusion Chromatography using Multi Angle Laser Light Scattering, *Journal of Chromatography A*, **1114**, 102(2006).
16. M. Zhang and A. A. Ogale, Carbon Fibers from Dry-spinning of Acetylated Softwood Kraft Lignin, *Carbon*, **69**, 626(2014).
17. S. Laurichesse and L. Avérous, Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers, *Progress in Polymer Science*, **39**, 1266(2014).
18. S. Kubo, Y. Uraki, and Y. Sano, Preparation of Carbon Fibers from Softwood Lignin by Atmospheric Acetic Acid Pulping, *Carbon*, **36**, 1119(1998).
19. J. L. Braun, K. M. Holtman, and J. F. Kadla, Lignin-based Carbon Fibers: Oxidative Thermostabilization of Kraft Lignin, *Carbon*, **43**, 385(2005).
20. D. A. Baker, N. C. Gallego, and F. S. Baker, On the Characterization and Spinning of an Organic-Purified Lignin Toward the Manufacture of Low-Cost Carbon Fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 227(2012).
21. M. Thunga, K. Chen, D. Grewell, and M. R. Kessler, Bio-renewable Precursor Fibers from Lignin/polylactide Blends for Conversion to Carbon Fibers, *Carbon*, **68**, 159(2014).
22. S. Kubo and J. F. Kadla, Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties, *Journal of Polymers and the Environment*, **13**(2), 97(2005).
23. J. F. Kadla, S. Kubo, Lignin-based Polymer Blends: Analysis of Intermolecular Interactions in Lignin-synthetic Polymer Blends, *Composites: Part A*, **35**, 395(2004).
24. S. Wang, Y. Li, H. Xiang, Z. Zhou, T. Chang, and M. Zhu, Low Cost Carbon Fibers from Bio-renewable Lignin/Poly(lactic Acid), *Composites Science and Technology*, **119**, 20(2015).
25. X. Dong, C. Lu, P. Zhou, S. Zhang, L. Wang, and D. Li, Polyacrylonitrile/lignin Sulfonate Blend Fiber for Low-cost Carbon Fiber, *RSC Adv.*, **5**, 42259(2015).
26. N. Merah, M. Irfan-ul-Haq, and Z. Khan, Temperature and Weld-line Effects on Mechanical Properties of CPVC, *Journal of Materials Processing Technology*, **142**, 247(2003).
27. P. Carty, S. White, D. Price, and L. Lu, Smoke-suppression in Plasticised Chlorinated Poly(vinyl chloride)(CPVC), *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 465(1999).
28. C. S. Choi, J. H. Bae, J. H. Park, J. H. Seo, and Y. S. Kim, Characterization of Fractionated Hardwood Kraft Lignin with Organic Solvents, *Journal of Korea TAPPI*, **50**(6), 42(2018).
29. Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, and K. Cen, Mechanism Study of Wood Lignin Pyrolysis by using TG-FTIR Analysis, *Journal of Analytical and Applied*

- Pyrolysis*, **82**(1), 170(2008).
30. J. Wu, T. Chen, X. Luo, D. Han, Z. Wang, and J. Wu, TG/FTIR Analysis on Co-pyrolysis Behavior of PE, PVC and PS, *Waste Management*, **34**(3), 676(2014).
31. J. H. Cha, and S. H. Yoon, Long-Term Performance Prediction of Carbon Fiber Reinforced Composites Using Dynamic Mechanical Analyzer, *Composites Research*, **32**(1), 78(2019).
32. J. Lisperguer, P. Perez, and S. Urizar, Structure and Thermal Properties of Lignins: Characterization by Infrared Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry, *J. Chil. Chem. Soc.*, **54**(4), 460(2009).
33. C. Cui, H. Sadeghifar, S. Sen, and D. S. Argyropoulos, Toward Thermoplastic Lignin Polymers; Part II: Thermal and Polymer Characteristics of Kraft Lignin and Derivatives, *BioResources*, **8**(1), 864(2013).

Authors

- 조채현** 영남대학교 파이버시스템공학과 석사과정 학생
이상오 영남대학교 의류패션학과 교수
강다경 (재)경북하이브리드부품연구원 연구원
홍성화 한국섬유기계융합연구원 팀장
강찬규 한경대학교 사회안전시스템공학과 교수
이재웅 영남대학교 파이버시스템공학과 교수