

개질된 콜타르 핏치로부터 등방성 탄소섬유의 제조

이동준, 양갑승, *최재훈

전남대 섬유공학과, *산업과학기술연구소

서 론

탄소섬유는 우수한 역학적, 전기적, 열적 성질을 지니고 있어서 산업적으로 중요한 물질이다. 특히, 등방성 핏치로부터 얻어진 범용 등방성탄소섬유는 적절한 비용으로 제조될 수 있고, 복합재료의 충전제로서 뿐만 아니라 활성탄소섬유나 리튬 2차전지의 음극¹⁾의 원료로서 사용될 수 있기에 관심이 고조되고 있다.

우선 등방성 탄소섬유를 얻기 위해서는 방사가능한 230°C 이상의 연화점을 지닌 등방성 방사용 핏치를 제조하는 것이 중요하다. Barr와 Lewis는²⁾ air blowing을 사용하여 축합이나 가교반응을 통한 핏치의 분자량증대로 이방성 마이크로 비드의 성장을 억제시켜 등방성 전구체를 제조하였으나 air blowing 시간이나 온도의 엄격한 조절과 탄화수율이 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 p-benzoquinone(BQ)과 콜타르 핏치를 반응시켜서 분자량을 화학적으로 조절하고, 이를 열처리하여 271°C의 높은 연화점과 탄화수율을 지닌 등방성 방사용 전구체를 준비하고 안정화, 탄화하여 탄소섬유를 제조하였다.

실 험

THF(tetrahydrofuran) 가용 콜타르 핏치(CP)는 정우석탄 화학에서 나오는 핏치를 THF에 용해한 뒤 THF를 회수하여 얻어졌다. CP가 10wt. % BQ와 121, 131°C에서 각각 1시간씩 반응된 후 380°C에서 3시간 동안 1 l/min의 유출속도로 질소 bubbling을 통하여 열처리된 후 방사용 핏치가 제조되었다. 여러 가지 분석방법이 CP에 대한 BQ의 효과를 알아보기 위하여 사용되었다. 방사용 전구체가 330°C에서 3시간 동안 열처리한 후 280°C에서 10kgf/cm²의 피스톤 압으로 원형노즐(D=0.3mm, L=0.3mm)을 통해서 방사되었다. 핏치섬유가 승온속도 0.5°C/min으로 330°C까지 대류 오븐안 공기 분위기에서 안정화하고 연이어 승온속도 10°C/min으로 1200°C에서 1시간 동안 아르곤 분위기 하에서 탄화하여 등방성 탄소섬유를 제조하였다.

결과및 고찰

그림 1은 CP, BQ와 반응된 시료 그리고 이것의 350°C에서 열처리된 시료의 FT-IR 스펙트럼이다. BQ와 반응된 시료의 경우 1190cm⁻¹의 ether 기 피크가 보이고, 350°C에서 열처리된 시료의 경우도 같은 기가 존재함을 보인다. 이 실험결과는 BQ가 CP내에 ether 결합을 형성해 있고 그것은 500°C까지 열처리하여도 남아있어 열에 상당히 안정하다는 것을 보여준다.

CP와 반응된 BQ의 농도에 따른 분자량의 변화가 VPO(vapour pressure

osmometer)를 사용하여 측정되었다(그림 2 참조). CP만의 분자량은 490이고, 반응된 BQ의 농도가 15, 30, 50wt.%일 때 각각 582, 736, 1335이다. 그림 3은 CP와 반응된 BQ의 농도와 탄화수율과의 관계를 나타낸다. BQ의 농도가 증가함에 따라 탄화수율이 증가하였다. 이는 BQ가 CP의 분자량을 화학적 반응을 통해서 용이하게 증가시켰으며 증가된 분자량은 500°C에서 탄화했을 때 탄화수율의 상승을 가져왔다.

그림 4는 분말상으로된 방사용 진구체의 공기분위기하에서 DSC와 TG 실험을 통한 안정화 예비실험 결과이다. DSC 실험결과는 170°C부터 발열을 시작하고 점진적으로 증가한 뒤 340°C를 넘어서면서 급격한 발열을 보이고, TGA 결과는 170°C부터 질량의 증가분이 발생하며 334.9°C에서 최대 질량 증가분 2.6wt.%을 보인 뒤 감소한다. 이런 실험 결과들은 초기에는 산소와 핏치 분자와의 발열 반응을 통한 질량증가가 시작되고 최대치를 보인 후 연소되어 질량감소가 일어난다는 것을 나타낸다.

그림 5는 BQ를 통한 화학적으로 개질된 탄소섬유의 X-ray 회절 형태인데, 33.3%의 낮은 배향의 정도를 나타낸다. 그림 6는 탄소섬유의 Raman 스펙트럼이다. 1350과 1600 cm^{-1} 에서 피크는 각각 sp^3 와 sp^2 결합에 기인한 것으로 생각되는데, 이로 인해 탄소섬유 내부구조의 질정성이 낮은 것으로 추정된다. 그림 7은 1200°C에서 탄화된 탄소섬유의 SEM 사진으로 등방성 구조를 나타낸다.

참고문헌

1. M. Endo, J. Nakamura, T. Takahashi and M. Inagaki, *TANSO*, 1994 [No. 165] 282-287.
2. Toyohiro Maeda and Isao Mochida, *Carbon* 31, 408(1993).

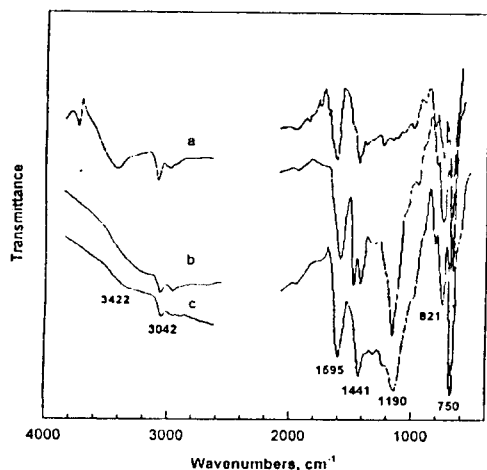


Fig. 1. FT-IR spectra of the samples heat-treated at various temperatures : BQ/CP(50/100 by weight), (a) CP, (b) 131°C, (c) 350°C.

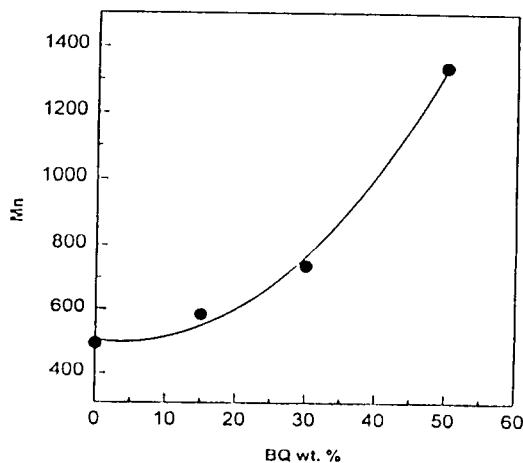


Fig. 2. Molecular weight dependence of the product on the BQwt.%, reacted at 180°C.

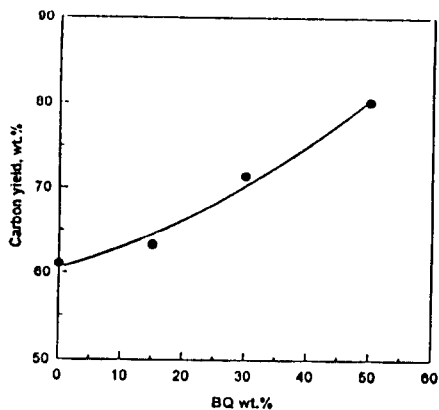


Fig. 3. Carbon yield dependence on BQ wt.% at 500°C; heating rate, 10°C/min; cooling rate, 10°C/min; holding time, 1hr.

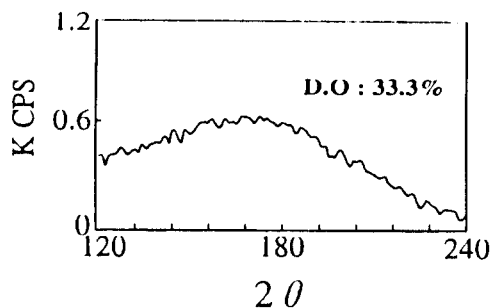


Fig. 5. X-ray diffraction 002 profiles of carbon fibers.

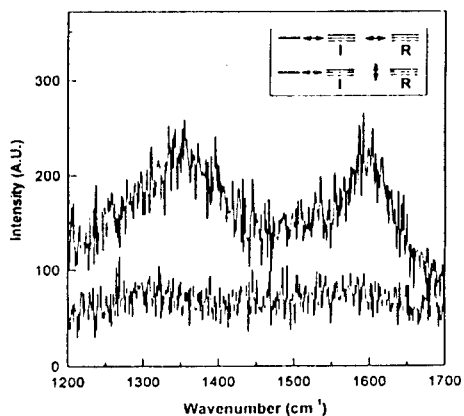


Fig. 6. Raman spectra of the carbon fibers from various light paths.

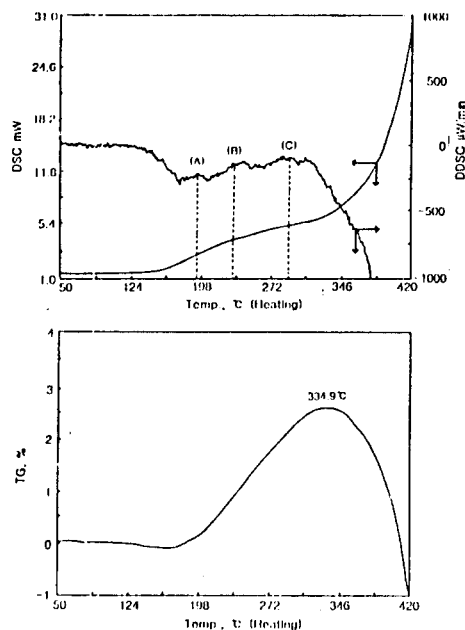


Fig. 4. DSC and TGA oxidation thermoprofiles; Heating rate, 5°C



Fig. 7. SEM microphotographs of carbon fibers prepared at 1200°C : 10wt.% of BQ.