

탄소섬유 표면의 H₂S 처리에 관한 연구

신경한·한정련

단국대학교 공과대학 섬유공학과
(1990년 11월 29일 접수)

Surface Treatment of Carbon Fiber by Hydrogen Sulfide

Kyoung-Han Shin and Jeong-Ryeon Han

Department of Textile Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received November 29, 1990)

요 약

탄소섬유/알루미늄 복합 재료의 계면 전단 강도를 향상시키기 위하여 탄소섬유 표면을 400-600 °C의 온도 범위에서 황화수소 기체로 처리하였다. 처리 탄소섬유 표면의 변화를 주사 전자 현미경과 X-선 광전자 스펙트럼에 의해 관찰하고 분석하여 표면 처리 탄소섬유의 표면에 황 화합물이 존재하는 것을 확인하고, 표면 처리 탄소섬유의 탄소 및 산소의 함량 변화를 조사하였다. 탄소섬유 표면의 황화수소 기체 처리의 최적 온도는 550 °C였고, 처리 탄소섬유 표면의 황 화합물은 disulfide, $(S)_n$ 및 thiophene의 형태를 이루고 있었다. 처리 탄소섬유는 처리 온도 400-600 °C의 범위에서 5% 정도의 인장 강도 저하를 나타냈다.

Abstract : For the purpose of the improvement of interfacial shear strength in carbon fiber/aluminum matrix composite material, polyacrylonitrile-based carbon fibers were surface treated by hydrogen sulfide gas continuously between 400 and 600 °C. Surface treated carbon fibers were analysed by scanning electron microscope. The existence of sulfur compound on treated carbon fiber surfaces was confirmed, and carbon and oxygen contents of the fiber surfaces were examined by X-ray photoelectron spectroscopy. Optimum treating temperature for the adsorption of sulfur on the carbon fiber surface was 500 °C. Sulfur compounds on the carbon fiber surfaces form the structures of disulfide, $(S)_n$ and thiophene. The decrease in the tensile strength of the carbon fibers was observed less than about 5%.

1. 서 론

탄소섬유/알루미늄 복합 재료의 제조에 있어서 미처리 탄소섬유를 사용하면 두 상간의 젖음성 (fiber wettability) 이 불량하며, 또한 조해성을 가지는 상간 생성물인 Al₄C₃가 생성되어 복합 재료의 층간 전단

강도 및 충격 강도에 나쁜 영향[1]을 미치게 된다. 이와 같은 결점을 보완하기 위한 탄소섬유의 표면처리는 산화에 의한 에칭(etching)과 산소를 함유한 관능기의 도입을 겸하는 방법과 가교 혹은 표면에 다른 물질을 피복시키는 방법의 두가지[2]로 대별할 수 있다. 이 중에서도 전자의 방법을 세분하면 질산 용액,

차아염소산 나트륨 용액 등에 의한 액체 산화[3], 수산화 나트륨, 질산 등 각종 전해질에 의한 전해 산화 [4~10] 및 공기, 산소, 플라즈마 등을 이용한 기상 산화 방법[3, 11, 12] 등이 연구되어 왔다.

본 연구에서는 지금까지 표면 처리제로서 많이 사용되어 온 바 있는 산소와 유사한 전자 배열을 가지는 황이 탄소섬유와 matrix 간의 적당한 가교가 이루어질 것으로 기대되어, 황화물의 일종인 황화수소 기체로 탄소섬유를 처리하여 황화수소가 탄소섬유 표면과 어떤 반응을 일으키며, 이 처리에서 탄소섬유의 강도에 어떤 영향을 미치는가를 고찰하였다

2. 실험

2. 1. 시료 및 시약

시료는 일본 Toho Rayon 사의 polyacrylonitrile 계 미처리 탄소섬유 (직경; 7 μ m, 선밀도; 0.6 denier, 인장 강도; 3.46 GPa) 를 사용하였다. 표면 처리제로서 일본 大内新興化學工業(株)의 H₂S 기체를 정제하여 사용하였다. Carrier gas 로서는 한국 가스공업(주)의 질소 기체를 정제 사용하였다.

2. 2. 실험 장치

본 실험에 사용된 탄소섬유 표면 처리 장치의 개략을 Fig. 1 에 도시하였다. 반응기 본체는 stainless steel 을 사용하여 제작하였고, 반응기 중앙부의 온도를 측정하기 위하여 thermocouple (ϕ 2.3 mm, 온도 범위 0~1200 °C) 을 사용하였으며, 가열을 위하여 Silconit (No. 10-4) 6 본을 장착한 전기로 (용량 6 kW) 를 사용하였다.

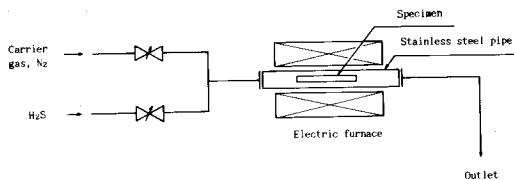


Fig. 1. Sketch diagram of treatment apparatus of carbon fiber surface.

2. 3. 시료의 처리

탄소섬유 표면의 관능기를 제거시키기 위한 전처리로서 반응기 온도를 실온에서 800 °C 까지 단계적

으로 승온시켜 30 분간 유지시킨 후 각각의 황화수소 기체 처리 온도까지 자연 냉각시켰다. 이 때 탈착된 기체를 운반 제거하기 위하여 1.1 kg/cm² 의 압력으로 질소 기체를 연속적으로 주입하여 주었다. 전처리 된 시료가 들어 있는 반응기에 불활성 carrier gas (N₂) 와 함께 1.1 kg/cm² 의 압력으로 황화수소 기체를 주입시켰다. 이 때 처리 온도는 각각 400, 450, 500, 550, 600 °C 의 5 가지로 하여 처리하였고, 처리 시간은 각각 30분으로 하였다. 처리가 끝난 시료는 반응기 내에 방치하여 실온까지 자연 냉각시켰다.

2. 4. 시료 표면의 현미경 관찰

황화수소 처리 전후의 시료 표면을 8 nm 정도의 두께로 금 도금한 후 주사 전자 현미경 (Jeol JSM-820, Japan) 을 사용하여 시료 표면을 관찰하였다.

2. 5. X-선 광전자 스펙트럼 분석

황화수소로 처리한 탄소섬유 표면화합물의 구조를 확인하기 위하여 마그네슘 양극이 장착된 XPS Spectrometer (Jeol JPS-90TX, Japan) 를 사용하여 S-2s 및 S-2p 광전자 피크를 관찰하였으며, 같은 양극이 장착된 XPS Spectrometer (Perkin-Elmer ESCA-PH1558, U.S.A.) 를 사용하여 C-1s 및 O-1s 광전자 피크의 형태를 조사하였다.

2. 6. 인장 응력 및 인장 탄성률의 측정

황화수소로 표면 처리한 시료의 인장 특성의 변화를 알아보기 위하여 Instron Tensile Tester (Instron Model 4206, U.S.A.) 를 사용하여 절단 인장 응력 및 인장 탄성률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 시료 표면의 관찰

주사 전자 현미경에 의한 미처리 탄소섬유, 전처리 탄소섬유 및 황화수소 기체로 처리한 탄소섬유의 표면 관찰의 결과를 Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4 에 각각 나타냈다.

Fig. 2 은 미처리 시료로서 평활한 원주형의 외관을 가지고 있는 것에 비하여, Fig. 3 에는 전처리에 의하여 축 방향의 etching 이 일어난 것이 나타났으며, 이로써 시료 섬유 표면에서 관능기의 탈착이 일어났음을 추

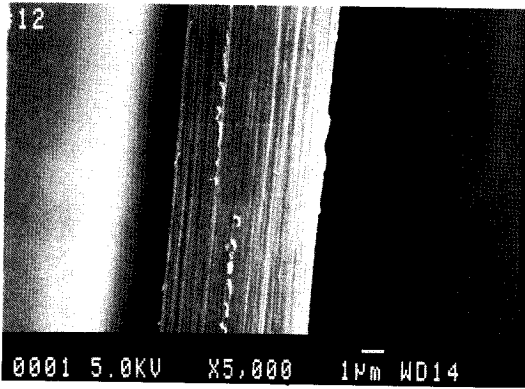


Fig. 2. Scanning electron micrograph of untreated carbon fiber surface.

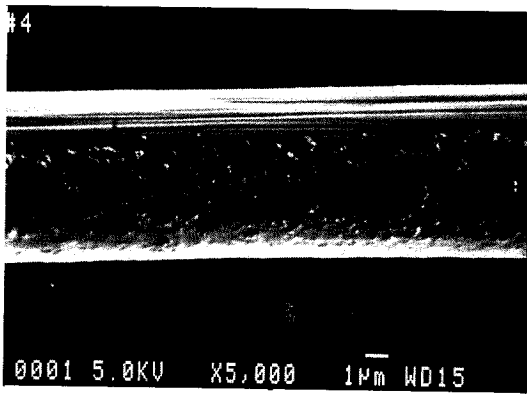


Fig. 3. Scanning electron micrograph of only pretreated carbon fiber surface.

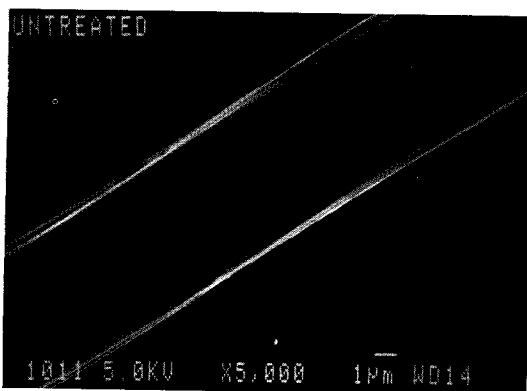


Fig. 4. Scanning electron micrograph of carbon fiber surface treated by hydrogen sulfide gas.

측할 수 있었다. Fig. 4는 550 °C 에서 30 분간 처리한 시료의 주사 전자 현미경 사진으로서 균일한 분포를 보이는 표면화합물의 막이 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

3. 2. 황화수소 처리 시료의 표면화합물의 분석

3. 2. 1. S-2s 및 S-2p 광전자 스펙트럼 분석

황화수소 기체로 표면 처리한 탄소섬유 시료의 S-2s 스펙트럼과 S-2p 스펙트럼을 Fig. 5 에 나타냈다.

Fig. 5 에 의하면 처리 시료 표면에 황 화합물이 존재하고 있는 것이 확인되었으며, 탄소 섬유의 화학 구조를 고려할 때 기체 처리에 의한 반응 생성물인 황 화합물은 시료의 내부에는 존재하지 않을 것으로 사려된다. Fig. 5 에 따르면 처리 시료의 S-2p 광전자 피크가 164 eV 에서 발견되었으므로 탄소섬유의 표면

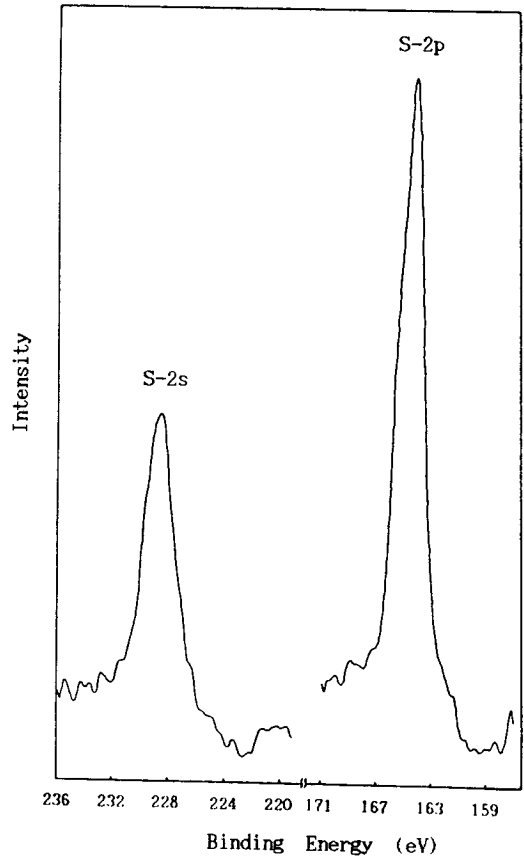
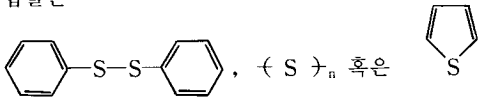


Fig. 5. S-2s and S-2p spectra of treated carbon fiber surface.

화합물은



과의 화합물의 상태로 존재하고 있는 것이 밝혀졌다. 또한 처리 시료의 S-2s 광전자 피크가 228.5 eV에서 발견되어 처리 탄소섬유 표면에서 유황 화합물이 존재함을 확인할 수 있었다.

3. 2. 2. C-1s 및 O-1s 광전자 스펙트럼 분석

황화수소 기체로 표면 처리한 시료의 C-1s 스펙트럼을 점선으로, 미처리 시료의 C-1s 스펙트럼을 실선으로 비교 표시하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 피크에서 보면 탄소섬유 표면에서 탄소 원자의 일부가 탈착되었음을 알 수 있었다.

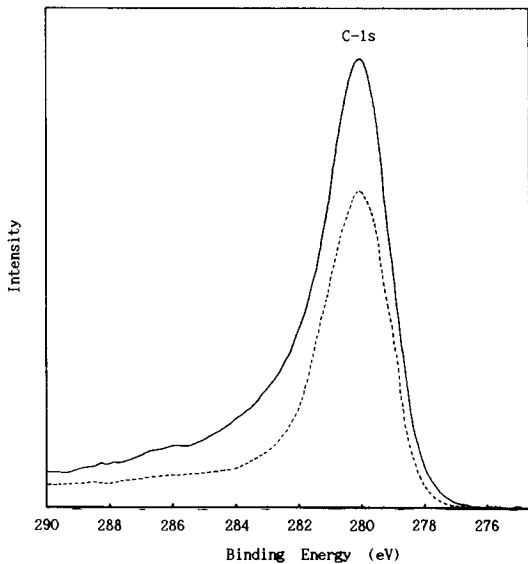


Fig. 6. C-1s spectra of untreated and treated carbon fiber surfaces (—; untreated, - -; treated).

그리고 처리한 시료의 O-1s 스펙트럼을 점선으로, 미처리 시료의 O-1s 스펙트럼을 실선으로 비교 표시하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 피크에서 보면 탄소섬유 표면의 관능기에 들어 있던 산소 원자의 일부가 탈착되었음을 알 수 있었다.

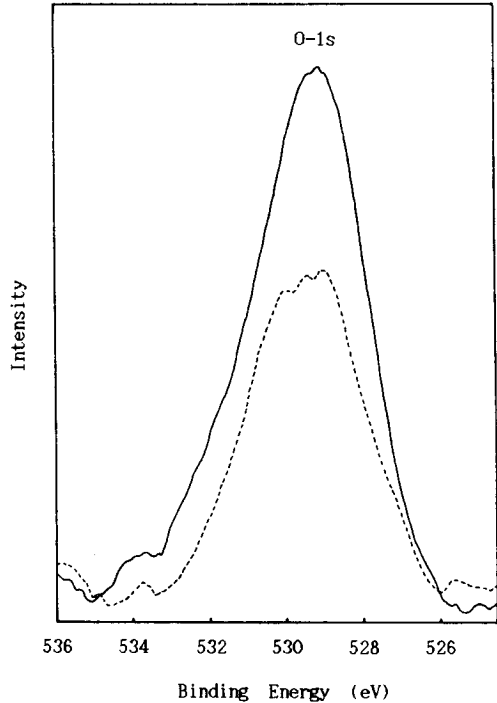


Fig. 7. O-1s spectra of untreated and treated carbon fiber surfaces (—; untreated, - -; treated).

Fig. 6과 Fig. 7에 나타난 처리 시료에 있어서의 탄소와 산소의 상대적인 표면 함량을 비교하기 위하여 Table 1 및 Table 2에 그 계산치를 나타냈다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 처리 후 시료 표면의 산소 함량은 감소했으며, 그 계산치인 Table 1 및 Table 2의 산소 함량의 감소는 이 사실을 증명하고 있다. 그리고 Fig. 6과 Fig. 7에서 나타난 것과 같이 피크의 좌측 성분의 감소가 나타났다. 이것은 탄소섬유 표면의 carboxyl기, hydroxyl기 및 carbonyl기가 떨어져 나간 자리에 산소가 ether형 또는 ketone형의 결합을 만들지 않고 황 화합물로 치환되거나 수소가 결합하였음을 추측할 수 있다.

이상의 주사 전자 현미경 관찰과 X-선 광전자 스펙트럼 분석으로써 황이 시료 섬유 표면에 disulfide, $(S)_n$ 및 thiophene의 형태를 갖는 황 화합물의 상태로 결합되어 있는 것이 확인되었다.

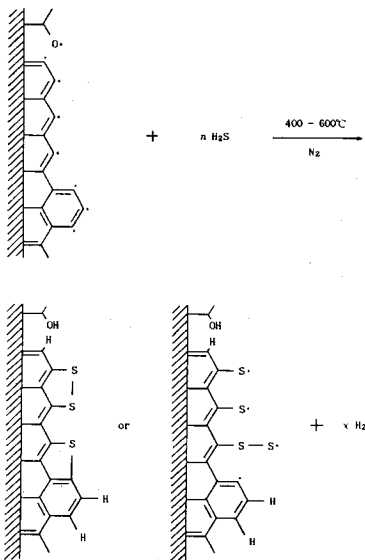
처리 시료 표면의 반응 상태를 Scheme 1과 같이 추정하였다.

Table 1. Contents of Carbon and Oxygen Atoms (Case I)

Specimen	Treatment Condition	Content of Carbon Atom	Content of Oxygen Atom	O-1s : C-1s Ratio
Untreated	—	0.890	0.110	0.124
Treated	400 °C, 30 min	0.927	0.073	0.079
Treated	450 °C, 30 min	0.916	0.084	0.092
Treated	500 °C, 30 min	0.923	0.077	0.083
Treated	550 °C, 30 min	0.948	0.052	0.055
Treated	600 °C, 30 min	0.948	0.052	0.055

Table 2. Contents of Carbon and Oxygen Atoms (Case II)

Specimen	Treatment Condition	Content of Carbon Atom	Content of Oxygen Atom	O-1s : C-1s Ratio
Untreated	—	0.926	0.074	0.080
Treated	550 °C, 4.5 hr	0.967	0.033	0.034



Scheme 1. Chemical Reaction of Surface of the Carbon Fibers Treated by Hydrogen Sulfide

3. 3. 탄소섬유 시료의 인장 특성의 변화

미처리 및 처리 시료의 인장 특성치를 Instron 으로 측정하여 Table 3에 나타냈다. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 처리 후의 절단 응력은 시료에 따라 차이는 있었으나 평균 5% (최고 7.2%, 최저 2.9%)

감소하였으며, 인장 탄성률은 가장 심한 감소를 보인 시료 (600 °C, 30 min. 처리 시료)에서 약 15%의 감소가 관찰되었다.

이와 같은 절단 응력의 감소는 전처리와 처리시에 작용한 열에 의한 변화인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 탄소섬유를 황화수소로 처리하여 주사 전자 현미경과 X-선 광전자 스펙트럼으로 표면화합물을 관찰, 분석하고 처리 시료의 인장 특성치를 측정하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 탄소섬유 표면의 관능기가 H₂S 기체의 처리로 황으로 치환되어 황 화합물로 변화되었음을 확인하였다.

(2) 탄소섬유 표면의 H₂S 기체 처리의 최적 온도는 550 °C 인 것을 알 수 있었다.

(3) H₂S 기체 처리 탄소 섬유 표면의 황 화합물은 disulfide, (S)_n 및 thiophene 의 형태를 이루는 것을 확인하였다.

(4) H₂S 기체 처리 탄소섬유는 처리 온도 400-600 °C 의 범위에서 5% 정도의 인장 강도 저하를 나타냈다.

Table 3. Tensile Properties of Treated Carbon Fibers

Treatment Condition	U. T. S. (GPa)	Relative Strength	Tensile Modulus (GPa)	Relative Modulus
Untreated	3.46	1.000	141.0	1.000
400 °C, 30 min	3.36	0.971	126.5	0.897
450 °C, 30 min	3.29	0.951	124.0	0.879
500 °C, 30 min	3.28	0.948	122.7	0.870
550 °C, 30 min	3.23	0.934	121.5	0.862
600 °C, 30 min	3.21	0.928	120.2	0.852

참고 문헌

1. S. J. Baker and W. Bonfield, Fracture of Aluminum-Coated Carbon Fibers, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1329-1334 (1978).
2. 大谷彬郎 · 奥田謙介 · 松田滋, "炭素纖維", 近代編集社, 1983, 217-218.
3. D. Youxian, W. Diaxun, S. Mujin, C. Chuazheng and Y. Jin, A Study of the Surface of Carbon Fiber by Means of X-ray Photoelectron Spectroscopy-III, *Compos. Sci. Tech.*, **30**, 119-126 (1987).
4. 平松徹 · 樋口富壯 · 三井茂雄, 日本公開特許公報 85-239521.
5. 光安研二 · 福原基忠, 日本公開特許公報 86-174470.
6. C. Kozlowski and P. M. A. Sherwood, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces VII-Electrochemical Treatment in Ammonium Salt Electrolytes, *Carbon*, **24**, 357-363 (1986).
7. J. Harvey, C. Kozlowski and P. M. A. Sherwood, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces: Part 6 Pilot Plant Surface Treatment and Epoxy Resin composites, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1585-1596 (1987).
8. 平松徹 · 高井敏明 · 蓮見茂, 日本公開特許公報 88-85167.
9. D. T. Alexander, III, Carbon Fiber Surface Treatments for Improved Adhesion to Thermoplastic Polymers, *Dissertation Abstracts International*, Vol. 48, No. 99, 2753-B (1988).
10. J. B. Donnet and G. Guilpain, Surface Treatments and Properties of Carbon Fibers, *Carbon*, **27**, 749-757 (1989).
11. I. K. Ismail and M. D. Vangsness, On the Improvement of Carbon Fiber/Matrix Adhesion, *Carbon*, **26**, 749-751 (1988).
12. S. Mujin, H. Baorong, W. Yisheng, T. Weiqiu and D. Youxian, The Surface of Carbon Fibers Continuously Treated by Cold Plasma, *Compos. Sci. Tech.*, **34**, 353-364 (1989).