

퓨란수지를 이용한 유리질 탄소의 제조

임연수[†] · 김희석 · 정윤중 · 김명수 · 김지현

명지대학교 세라믹화학공학부

(2001년 5월 14일 접수; 2001년 6월 8일 승인)

Fabrication of Glassy Carbon from Furan Resin

Yun-Soo Lim[†], Hee-Seok Kim, Yoon-Jung Chung, Myung-Soo Kim and Ji-Hyun Kim

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Kyungido 449-728, Korea

(Received May 14, 2001; Accepted June 8, 2001)

초 록

퓨란수지로부터 유리질 탄소를 제조하였다. 유리질 탄소의 제조시, 사용된 수지가 경화 및 탄화 단계에서 많은 양의 가스를 방출하면서 큰 수축이 발생하며 크랙을 형성하고 휨 현상을 일으킨다. 이런 현상을 감소시키기 위하여 본 실험에서는 경화단계에서 압력을 가하고, 가열속도를 매우 느리게 하였다. 또한, 경화단계에서 무게감소와 수축을 억제하고, 발생하는 가스의 배출을 용이하게하여 궁극적으로는 시편의 크랙 및 휨 현상을 방지하고자 필러와 알코올을 첨가하였다. 그 결과, 무게감소와 수축을 억제하고 밀도의 증가를 가져왔고 유리질 탄소를 용이하게 제조할 수 있었으나 알코올을 첨가한 경우 필러의 양이 증가할수록 높은 비저항 값과 낮은 강도값을 나타내었다. 이런 현상은 알코올이 경화단계에서 분해 증발하면서 미세한 기포를 형성하고 이것들이 기공으로 전이하여 최종 제품에까지 영향을 주었기 때문이다.

ABSTRACT

The fabrication process of glassy carbon derived from furan resin has been studied. The product shrinks significantly at the curing stage with the evolution of large amounts of gases, leading frequently to crack formation and bending. To avoid these types of damages, the curing stage was controlled by means of applying pressure and very slow heating rate in this study. Also, a filler material and alcohol were added in furan resin to diminish weight losses, to suppress shrinkage and bending and also to release the evolved gases easily at the polymerization and curing stages. The weight losses, linear shrinkages, XRD, 3-point bending test, and electrical resistivity were investigated. The weight losses and linear shrinkages were affected by filler and alcohol. The addition of filler reduced the weight losses and linear shrinkages, therefore, the densities of resultant glassy carbons were higher than those of alcohol added ones. Because pore and micro bubbles made by alcohol, which was vaporized in curing and polymerization stage, in glassy carbon. However, the addition of alcohol increased electrical resistance in resultant glassy carbon because of internal pore.

Key words : Glassy carbon, Furan resin

1. 서 론

탄소재료는 일반적으로 흑연계 탄소, 비정질계 탄소 및 섬유계 탄소로 크게 나눌 수 있다. 흑연계 탄소로는 흑연(천연흑연과 인조흑연)과 탄화수소가스의 열분해에 의한 열분해 탄소가 있다. 섬유계 탄소로는 탄소섬유와 흑연섬유가 있다. 대표적인 비정질계 탄소로는 1960년대 알려진 유리질 탄소와 soot, 활성탄 그리고 카본 블랙 등이 있다.

대표적인 비정질 탄소인 유리질 탄소는 퓨란수지, 페놀수지, 폴리카보디이미드 수지 같은 열경화성 수지를 전구체로 하여 얻어지는 탄소로 흑연의 원자 배열로 전이할 충분한 에너지가 없어 초고온(3000°C)에서 열처리하여도 이방성을

나타내지 않고 전기적, 기계적, 광학적으로 등방성을 나타내며 내약품성이 매우 뛰어나고 기계적 특성이 우수하다. 유리질 탄소는 파괴시 취성파괴 거동을 나타내며, 파단면이 유리상과 유사하고 기체나 액체가 거의 투과할 수 없고 3 vol% 이하의 낮은 기공률을 가지는 등 일반적인 유리와 유사한 성질을 가진다. 유리질 탄소의 물성을 인조흑연 및 파이렉스 유리와 비교해 보면 이 두 가지 재료의 중간물질로 간주될 수 있다. 현재까지 유리질 탄소에 대하여 몇몇 구조 모델이 제안되고 있으며, 가장 대표적인 것이 Jenkins-Kawamura의 리본구조 모델과 Shiraiishi의 바구니 모델이 있다. Jenkins-Kawamura 모델은 등방성 구조, 낮은 밀도, 높은 가스 불투과성 그리고 전형적인 non-graphitizability의 설명에 적합하지만 1.5 g/cm³의 낮은 헬륨 피코노미터 밀도와 2 cm³/g의 낮은 CO₂ 가스 흡착 정도를 설명하기에는 어

[†]Corresponding author : yslim@mju.ac.kr

려운 점이 있고 Shiraishi 모델은 위의 특성을 잘 설명할 뿐만 아니라 높은 폐기공의 비율과 높은 가스 불투과성도 잘 설명한다. 이 두 가지 모델은 기본적으로 적층된 미세한 흑연 구조들이 무질서하게 배열되어 있다는 점에서 동일하다. 유리질 탄소의 미세구조는 10~20층 정도로 적층되어 있는 흑연층이 규칙적으로 배열하여 있는 흑연과는 달리 서로 얽혀 복잡하게 뭉쳐있다는 것이 특징이다. 이로 인해서 유리질 탄소는 전체적으로는 광학적, 전기적 및 열적 동방성을 나타내게 되는 것이다.^{1,2)}

이러한 특징들을 이용한 응용분야는 실리콘 웨이퍼용 기상 에피택셜 성장을 위한 서셉터 및 플라즈마 에칭 전극판, 원자로부품, 연료전지 부극재료, 모터 브러시, 트롤리 슈 등의 전기·전자부품 분야와 도가니, 파이프, 부식성 금속을 녹이는 용기 등의 내열·내식재료 분야, 메카니컬 실, 피스톤 링, 방전기공용 전극 등의 내마모 기계부품 분야, 치근재, 인공뼈, 심장판막 등의 생체재료 분야 그리고 기타 로켓노즐, 다공질의 비정질 탄소 단열재, 촉매담체, 분자체 등 광범위하다.

이러한 유리질 탄소는 미국을 비롯한 일본, 유럽 등의 선진국에서는 적극적인 재료 개발 및 용도 개척에 의해 여러 공업분야에서 폭넓게 활용되고 있다. 그러나 국내에서는 제조기술이 전무하며 관련 연구조차도 이루어지고 있지 않아 앞으로 많은 연구와 기술의 국산화 노력이 필요할 것으로 판단된다.

유리질 탄소는 열경화성 수지를 경화제(hardner)와 섞어 축·중합하고 열처리에 의해 경화시킨 후 1000°C 인근에서 탄화하여 제조된다. 또한 필요에 따라 2700°C 이상의 온도에서 흑연화 열처리를 하여 제조되기도 한다. 이러한 유리질 탄소의 제조시 발생하는 문제점으로는 경화 및 탄화단계에서 많은 양의 가스가 방출되어 수축이 심하게 발생하고 크랙이 형성되고 휨이 발생하는 것이다. 이런 문제점들을 해결하기 위해서는 열경화성 수지를 가압하에서 천천히 경화하거나 감압하에서 매우 느린 승온 속도로 경화하는 방법 및 수지를 얇게 코팅하고 경화하는 과정을 여러번 반복하는 방법 등이 있을 수 있다. 또한 수축을 억제하고 중·축합과 경화시 가스의 배출을 쉽게 하기 위해 필러를 첨가한 복합 유리질 탄소를 제조하는 방법이 있다.

본 연구에서는 유리질 탄소의 크랙 및 휨 문제를 해결하기 위해 퓨란수지에 필러와 에탄올을 첨가한 후 가압하에서 중·축합 및 경화단계를 수행하고 탄화 열처리를 통하여 유리질 탄소를 제조하였다. 또한 제조된 유리질 탄소의 물성을 측정·비교하여 필러 및 에탄올의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리질 탄소의 제조

열경화성 수지인 퓨란수지(강남화성(주), KC-5302)를 주

원료로 하고 경화제로 p-toluenesulfonic acid monohydrate ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$)를 첨가하여 중합, 경화, 탄화를 하여 유리질 탄소를 제조하였다. 경화제의 첨가량은 퓨란수지의 0.5 wt%로 일정하게 첨가하였고 필러를 0 wt%, 5 wt%, 10 wt% 첨가한 것과 여기에 에탄올을 10 wt% 첨가한 것과 첨가하지 않은 것을 각각 제조하였다. 경화제, 필러 및 에탄올과 수지의 교반은 수지혼합물 내부에 기포의 발생을 최대한 억제하기 위해 교반기에서 30분간 수행하였다. 필러는 퓨란수지와 수지무게의 0.5 wt%의 경화제를 넣어 경화시킨 것으로 표준체 325 메쉬($< 45 \mu\text{m}$)를 통과하도록 제조하였다. 각각 제조된 수지를 유리 페트리디시에 담아 공기 중에서 5일 간 중합 반응을 한 후 건조오븐에서 0.1°C/min의 속도로 100°C까지 가열하였다. 매 5°C 상승마다 60분씩 온도를 유지하여 경화하였다. 중합 및 경화단계에서의 휨을 방지하기 위하여 460 kg/m²의 압력을 가하였다. 제조조건에 따른 각 시편은 편의상 약자로서 구분하였으며 내용은 Table 1에 나타내었다.

탄화는 1°C/min의 승온속도로 상온에서 600°C까지는 매

Table 1. Preparation Conditions of Glassy Carbon

Symbol	Condition
F0	Furan Resin + Hardener 0.5 wt% + Filler 0 wt%
F5	Furan Resin + Hardener 0.5 wt% + Filler 5 wt%
F10	Furan Resin + Hardener 0.5 wt% + Filler 10 wt%
EF0	Furan Resin + Hardener 0.5 wt% + Ethanol 10 wt% + Filler 0 wt%
EF5	Furan Resin + Hardener 0.5 wt% + Ethanol 10 wt% + Filler 5 wt%
EF10	Furan Resin + Hardener 0.5 wt% + Ethanol 10 wt% + Filler 10 wt%

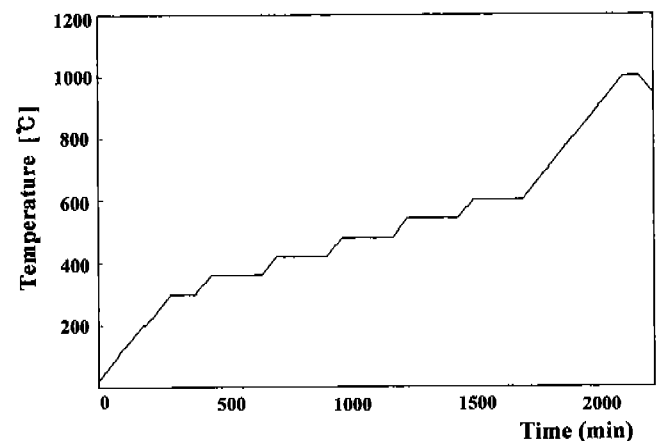


Fig. 1. Schedule of carbonization.

60°C 상승마다 60분씩 유지하였고, 1000°C에 도달 후 60분을 유지하였다. 탄화는 시편의 산화를 방지하기 위하여 미분쇄된 코크스 분말속에 넣고 질소를 500 cc/min으로 흘려줌으로써 튜브로 내부를 불활성 분위기로 만들어 수행하였다. 탄화 스케줄을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 물성측정

제조된 시편의 경화 및 탄화의 각 단계에서 무게감량과 수축률 및 밀도를 측정하였고, 3점 굽힘강도, 전기비저항을 측정하였다. 밀도는 전자밀도계(electronic densimeter, MD-200S, Mirage Trading Co., Japan)를 이용하였고 3점 굽힘강도측정(PGD-IIR, Marubishi Scientific Instrument MFG Co., Japan)은 시편의 길이, 폭 그리고 두께가 각각 40 mm, 10 mm 그리고 1.2~1.5 mm가 되도록 가공 후 40 mm/min의 하중속도조건에서 측정하였다. 전기비저항(34401A Multi-meter, Hewlet Packard, U.S.A.)은 4단자법을 이용하여 측정하였다. 또한 엑스선 회절(XD-D1, Shimadzu Coporation, Japan)은 표준물질로 실리콘 금속 분말을 시료에 대하여 5 wt% 첨가하여 경화 및 탄화의 각 단계의 피크를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무게감량 및 수축률

Fig. 2는 각 제조조건에 따른 단계별 무게감소율을 나타낸 것이다. 필러의 첨가량이 많아질수록 각 공정단계에서 무게감량 및 수축률이 감소하였는데, 이는 필러가 이미 경화된 퓨란수지를 분쇄하여 제조된 것이기 때문에 일어난 현상으로 판단된다. 이는 중합 후와 경화 후의 무게감소율을 비교하여 보면 F0와 F10의 경우 중합 후 3.10%에서 6.66%로 증가함을 통해 알 수 있다. 또한 EF0와 EF10의 경우 그 차이가 4.79%에서 7.71%로 증가함을 통해 확인할 수 있다. 에탄올 첨가 시료들의 무게감소율이 사용하지 않은 것보다 큰 것은 중합 및 경화단계에서 에탄올이 휘발되었기 때문인데 이는 동일조건인 시료인 F5와 EF5 및 F10과 EF10의 무게 감소 변화를 통해 확인할 수 있다.

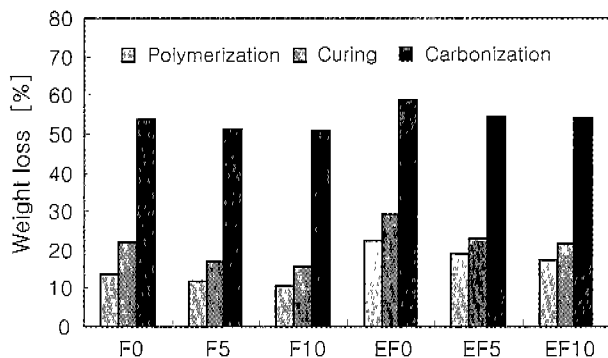


Fig. 2. Change of weight loss in process.

Table 2. Change of Linear Shrinkage (%)

Sample	F0	F5	F10	EF0	EF5	EF10
Curing	2.39	2.13	1.94	1.89	1.82	1.74
Carbonization	21.97	21.57	21.80	21.88	21.78	21.76

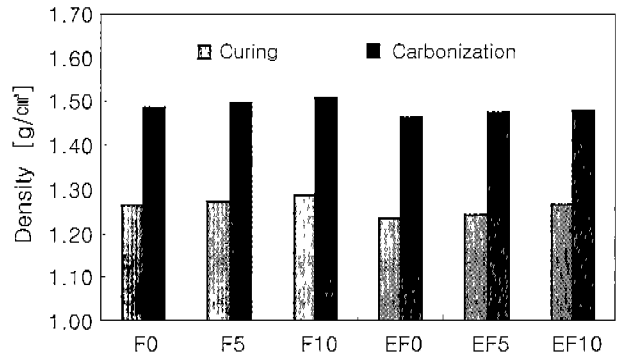


Fig. 3. Change of density in the process.

Table 2에 제조 단계별 선수축률을 나타내었다. 경화과정에서의 수축률을 비교해 보면 필러의 첨가량이 증가할수록 수축률의 감소를 보였는데, 이는 필러로 사용된 재료가 이미 경화가 끝난 수지이기 때문이다. 에탄올이 첨가된 EF0, EF5 및 EF10은 수축률이 에탄올이 첨가되지 않은 F0, F5 및 F10보다 작았는데 이는 많은 양의 에탄올이 중합과정에서 증발하면서 시료에 기포 또는 기공을 형성하여,³⁾ 경화과정에서 이들 기포 및 기공들이 수축을 방해하기 때문이다. 탄화과정에서의 수축률은 에탄올을 첨가한 것이 EF5를 제외하고는 더 작은 것을 알 수 있다. 이는 경화체 내부에 존재하는 기포 및 기공이 퓨란수지의 수축을 억제하기 때문이다.

3.2. 밀도

Fig. 3은 각 조건에 따른 제조 단계별 밀도의 변화를 보여주고 있다. 에탄올을 첨가한 것이 첨가하지 않은 것보다 밀도가 현저히 낮았으며 필러의 첨가량이 많아질수록 밀도가 증가하였다. 필러의 양이 증가할수록 밀도가 높아지는 것은 필러의 열분해 양이 상대적으로 적고, 중합 및 경화과정에서 발생하는 가스를 제거하기 위한 경로를 필러가 제공하기 때문이다.²⁾ 에탄올을 첨가한 시료의 경우, 중합반응 과정에서 에탄올이 대기중으로 증발하면서 표면에 미세한 기공을 남기고, 증발되지 못하고 남은 에탄올은 경화시 증발하는데 이때 미세 기공을 남겨 밀도가 낮아진다. 이들 미세 기공은 퓨란수지의 탄화온도에서도 제거되지 않는데 그 이유는 퓨란수지가 열경화성 수지이기때문에 고상에서 액상으로의 전이가 일어나지 않기 때문이다.

3.3. 3점 굽힘강도

Fig. 4는 각 조건에 따른 제조 단계별 3점 굽힘강도를 나타낸 것이다. 경화후의 시편의 강도에 비해 탄화후의 강도

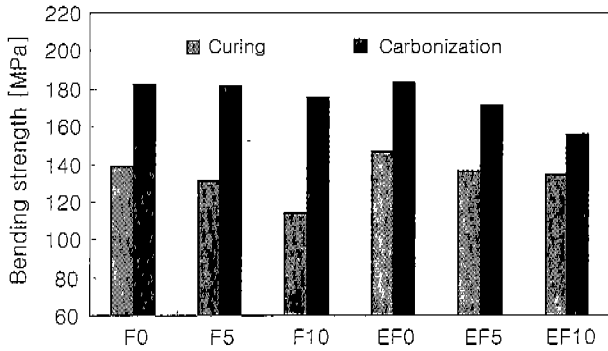


Fig. 4. Change of 3-point bending strength in the process.

가 급격히 증가되었으며, 첨가된 필러의 양이 증가할수록 굽힘강도가 낮아졌다. 필러만이 첨가된 시편들의 경우, 경화후의 시편의 강도값은 필러양의 증가에 의해 크게 감소하였으나, 탄화 후에는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 경화만이 일어난 경우 필러가 경화된 퓨란수지이지만 동질체로 상태로 존재하다가 탄화과정에서 동질동체로 변화함을 알 수 있다. 또 에탄올을 첨가하지 않은 것은 약간 작아진 반면에 에탄올을 첨가한 것은 필러의 첨가량이 증가할수록 강도가 급격히 작아졌다. 3점 굽힘강도의 값은 기공에 의해 크게 좌우되므로 에탄올을 첨가한 것이 상대적으로 많은 기공을 내포하고 있음을 알 수 있었다.

3.4. 전기비저항

Table 6은 탄화 후 시편들의 전기비저항 값이다. 에탄올이 함유된 시편들의 전기비저항이 같은 조건에서 에탄올이 함유되지 않은 시편들보다 높은 값을 나타내었다. 이런 현상은 에탄올이 함유된 시편들에 존재하는 기공들 때문으로 판

Table 6. Electrical Resistivity after Carbonization (m)

Sample	F0	F5	F10	EF0	EF5	EF10
Carbonization	73.3	68.1	69.1	74.0	77.3	79.2

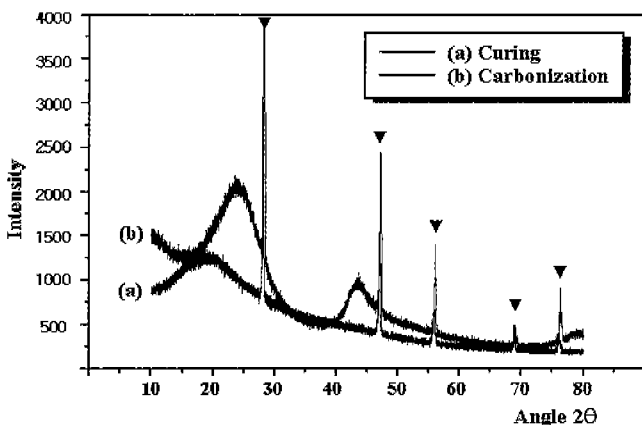


Fig. 5. XRD patterns of cured and carbonized sample.

단되는데, 이는 기공의 양이 증가하면 전기비저항이 커지기 때문이다.

3.5. XRD 분석

Fig. 5는 EF0 시편의 경화 및 탄화가 끝난 후의 엑스선 회절분석 결과를 보여준다. 엑스선 회절분석 도형에서 좁고 날카로운 피크(▼)는 표준시료인 금속 실리콘이고, (a)로 표시된 넓고 부드러운 피크가 경화된 퓨란수지이고, 이를 탄화한 피크가 약간 부드러운 피크(b)이다.

이들 피크를 통해 퓨란수지가 1000°C의 열처리를 통해 탄소화되어 유리질 탄소가 전이함을 알 수 있다.

4. 결 론

퓨란수지로부터 유리질 탄소의 제조시 가스의 방출로 인한 휨 현상과 수축율의 감소를 위하여 중·축합 단계 및 경화단계에서 압력을 가하고, 경화된 퓨란수지를 분쇄하여 제조한 필러와 알콜을 첨가하였다. 이에 따른 유리질 탄소의 밀도, 3점 굽힘강도와 전기전도도 등의 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 퓨란수지의 중·축합 및 경화 단계에서의 가압은 효과적으로 제품의 휨을 예방할 수 있었고, 필러의 첨가는 중·축합시 발생하는 가스들이 외부로 배출되는 것을 도와주며 무게감소율과 수축률을 감소시켜 휨과 크랙의 발생을 억제하여 유리질 탄소의 제조를 훨씬 용이하게 하였다.
2. 에탄올의 첨가는 수지의 점도를 낮추어 주었으나, 중·축합시 발생하는 열로 인해 증발하면서 기포를 형성하였고, 수지 자체의 가스와 첨가된 에탄올의 분해로 인해 수축률과 무게감소율이 상대적으로 증가하였다. 중·축합이 끝난 수지의 경화시에는 가열로 인해 기포들이 기공으로 만들어졌다. 이들 기공들은 최종 제품에까지 영향을 주어 밀도와 기계적 강도를 저하시키는 역할을 하였다.
3. 제조된 최종 제품의 물성을 평가한 결과 필러를 사용하여 복합화한 유리질 탄소는 밀도와 3점 굽힘강도가 에탄올이 첨가된 제품보다 우수하였고, 전기저항은 에탄올이 첨가된 제품이 상대적으로 크게 측정되었는데 이것은 중·축합과정에서의 가스의 제거와 기포의 영향임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지정, 경기도 지원의 명지대학교 지역연구센터(RRC)인 천연 신기능성 소재 연구센터의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. Savage, "Carbon-carbon Composite," Chapman and

- Hall, London, Chap. 4, 1993.
2. A. Oya, "High Density Isotropic Graphites and Glassy Carbon: Japanese Situation: Production, Properties and Applications," Ed. H. Marsh, E. A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Introduction to Carbon Technologies, Ch. 13, 561-595, 1997.
 3. K. P. Constant, J-R. Lee and Y-M. Chiang, "Microstructure Development in Furfuryl Resin-derived Microporous Glassy Carbons," *J. Mater. Res.*, **11**(9), 2338-2345 (1996).
 4. R. Dubgen, "Glassy Carbon - A Material for Use in Analytical Chemistry," Canadian Chemical News, 13-16, March 1987.
 5. I. Mochida, O. Kubota, T. Okano and Y. Korai, "Carbonization of Glassy Carbon Derived from Furan Resin and its Microstructural Analysis," Carbon '99 24th Biennial Conference on Carbon, July 11-16 1999, Extended Abstract and Program, 208-209 (1999).
 6. P. Ehrburger, P. Deparis and C. Vix, "Change in Glass Transition Temperature during Carbonization of Thin Films of Pitch Supported on Cokes," Carbon '99 24th Biennial Conference on Carbon, July 11-16 1999, Extended Abstract and Program 212-213 (1999).