

## 열경화성 수지의 축중합에 의한 고밀도 유리상 탄소의 제조

김지현 · 김희석 · 임연수 · 박홍수 · 김명수

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부  
(2001년 5월 4일 접수 ; 2001년 5월 18일 채택)

### Preparation of Glass-like High-density Carbon by Polymerization of Thermosetting Resin

Ji-Hyun Kim · Hee-Seok Kim · Yun-Soo Lim  
Hong-Soo Park · Myung-Soo Kim

*Division of Ceramic and Chemical Engineering,  
Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received May 4, 2001 ; Accepted May 18, 2001)*

**Abstract** : Due to its low density, good mechanical properties and chemical inertness, glassy carbon(GC) has been studied for applications in several fields. A raw thermosetting resin of furanic resin was polymerized with a curing agent of p-toluenesulfonic acid monohydrate. The maximum yield of GC was obtained at the curing agent content of 1.0 wt% in furanic resin. In order to make thick GC, the effect of graphite filler addition to the furanic resin was investigated. The density and electrical resistivity of GC after graphitization were 1.45 g/cm<sup>3</sup> and  $47 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  respectively and the amorphous structure of GC was confirmed by XRD profiles with very broad peaks comparable to those of graphite at 26° and 45° .

**Keywords** : furan resin, curing agent, glassy carbon.

### 1. 서 론

Glassy Carbon(GC)은 1960년대에 최초로 개발되었으며, 비정질계 탄소재료로서 열경화성 수지인 furanic resin, phenolic resin, polyimide resin, epoxy resin과 같은 방향족 화합물이 분해하여 탄소가 될 때까지 고상을 유지하는 물질이다. 즉 resin을 탄소의 전구체로 하였을 때, 얻어지는 탄소는 흑연으

로 원자의 재배열을 일으킬 충분한 activity가 없이 초고온(3000℃)에서 열처리하여도 이방성을 나타내지 않는 물질이다. 또한 이들 탄소재료는 취성과파괴 거동을 나타내며 그 재료의 파단면이 유리상 유사하고, 기체나 액체가 거의 투과할 수 없는 저기공율(3 vol.%이하)을 가지는 등 일반 ceramic 유리와 비슷한 성질을 갖는 것에서 그 이름이 명명되었다.

Amorphous carbon인 GC는 등방성이고 흑연화 되지 않는 탄소로서 낮은 밀도와 기체 불침투성을 가지며[1], 흑연분말 대신 제품으로 생산 시 흑연보다 저 비중으로 인하여 제품이 가벼워지고 정밀성형이 가능하다. 또한 등방성 재료이므로 특정방향에 대한 취약성을 개선하고 강도와 마찰특성이 우수해질 수 있다. GC는 인조흑연에 비하여 극히 낮은 가스 투과성을 나타내고, 단힌 기공형태의 shiraishi 모델의 구조로 잘 설명된다[2]. 이 모델은 10~20층 정도로 적층 되어 있는 흑연층이 규칙적으로 배열하여 있는 흑연판은 달리 서로 얹혀 있다던가, 복잡하게 뭉쳐있어서 적층구조가 서로 연결하고 있다는 것이 특징이다. 이러한 이유로 GC는 전체적으로는 광학적, 전기적 및 열적 등방성을 가진다.

GC의 제조는 현재 두 가지의 한계를 가지는데, 최종 성형체의 불연속성과 용력을 피하기 위하여 임계값의 승온속도를 제어하여 성형체의 두께를 3 mm 이상으로 제조하기 어려운 점[3]과, mesopores와 macropores가 경화 단계에서 생성된 후 탄화 단계에서 분해물질이 감소되어 낮은 탄화수율을 갖는 점이다[4-7]. 성형체의 축중합 단계나 경화 단계에서 발생하는 약간의 휨이나 crack은 탄화 및 흑연화 단계까지 지속적인 영향을 주게 되어 억제되어야 한다.

탄소 재료는 전형적인 인조 흑연보다 산화에 대해 낮은 반응성과 높은 저항성을 가진다. 산과 염기 처리에 의한 화학적 변형에 대한 저항성도 높다. 이런 표면 성질을 이용한 응용범위가 증가하면서 GC가 널리 사용되었다[1,8]. 예를 들어 Si 웨이퍼용 기상 epitaxial 성장을 위한 susceptor 및 200℃의 진한 질산 전해질 내에서 장시간 작동하여야 하는 연료전지의 전극용 separator로서 복합재 박막형 GC가 사용되며, 여러 가지 분석 장치의 전극, 치근재, 인공뼈, 심장 판막 등의 생체재료 분야, 로켓노즐, 촉매담체 등 그 범위가 무척 광범위하다. GC는 고가의 제품으로서 여러 공업분야에서 활용되어

짐에도 불구하고, 현재까지 국내에서 연구결과가 보고된 적이 없으므로 제조기술 확립 및 기술의 국산화가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 furanic resin를 이용하여 고밀도 유리상 탄소를 제조할 때, 경화제의 최적 조성과 재료의 경화 및 열처리 단계의 적정 열처리 온도를 결정하고, 재료의 휨 및 균열발생 방지기술을 확립하는 것이다. 또한 filler의 도입으로 질량의 감소 및 수축율을 낮추는데 유리하게 하도록 하여 성형체를 보다 두껍게 제조하여 보았고, filler의 첨가에 따른 물성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 사용한 열경화성 수지는 furanic resin (KC-5302)으로 (주)강남화성에 서 제공하였다. 사용한 furanic resin의 분자량은 Mw이 2146이고, Mn는 186이었다. 135℃에서 불휘발분은 50.0 %이며, 점도는 25℃에서 170cps이었다. 다소 유독한 액체인 furanic resin은 경화되면 3차원 구조의 고분자가 되고 내열성, 내용제성, 내약품성, 기계적 성질, 전기 절연성 등이 좋아진다.

경화제로 p-toluenesulfonic acid monohydrate ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , p-TSA, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.)를 사용하여 유리상 탄소를 제조하였다. p-TSA의 분자량은 190.2g이며 순도는 99.0%이었다. Furanic resin의 중량비로 첨가되는 p-TSA는 고체상태이므로 증류수에 녹여서 첨가하였다. 또한, GC를 제조할 때, 미분체로 분쇄된 인조흑연(Junsei Chemical Co., Ltd.)을 filler로 첨가하여 수율 및 물성의 차이를 분석하였다.

### 2.2. 제조과정

GC는 열경화성 수지에 경화촉매를 조성별

로 첨가하여 제조하는 방법과 열경화성 수지에 경화촉매와 filler로서 인조흑연 가루를 함께 첨가하는 두 가지 방법이 있다. 전자의 방법에서는 furanic resin에 0.1~3.0 wt%의 경화촉매 변화를 주어 최적의 경화제 첨가량을 결정하고, 그 촉매조건 하에서 두께의 변화를 조사하였다. 후자의 방법에서는 최적의 촉매조건 하에서 furanic resin에 filler로서 인조흑연을 첨가하여 그에 따른 물성변화와 두께의 변화를 살펴보았다.

위와 같은 방법으로 혼합된 물질을 mechanical stirrer에서 90분 동안 교반 한 후, 합성된 물질을 disc형의 petridish에 담아 상온에서 7 일 동안 충분히 축중합 시켰다. 이렇게 중합 단계를 거쳐 생성된 성형체는 휘어짐을 방지하기 위하여 두 개의 유리판 사이에 넣고 압력을 주면서, dry oven에서 Fig. 1에 나타낸 같이 0.1℃/min의 승온속도로 상온에서 100℃까지 가열하였다. 25 시간의 경화과정을 거친 시료를 미분쇄된 코크스 분말 속에 담아 28 시간동안 불활성 분위기로 질소를 300 cc/min을 흘리면서 Fig. 2의 열처리 일정대로 느리게 온도를 올리며 탄화시켰다. 또한 1000℃까지 열처리 된 시료를 아르곤 가스 분위기 하에서 4 시간동안 15℃/min의 승온속도로 Fig. 3의 일정대로 2600℃까지 고온 열처리하였다.

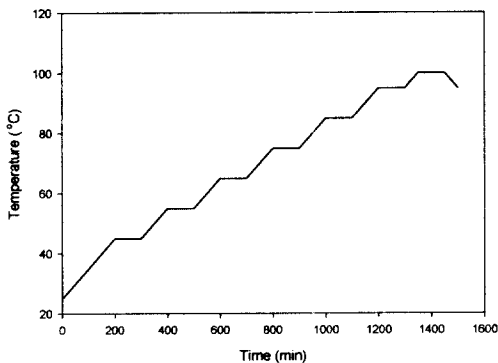


Fig. 1. Heat-treatment schedule of curing step.

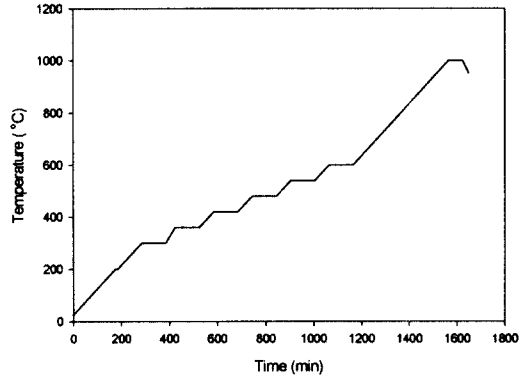


Fig. 2. Heat-treatment schedule of carbonization step.

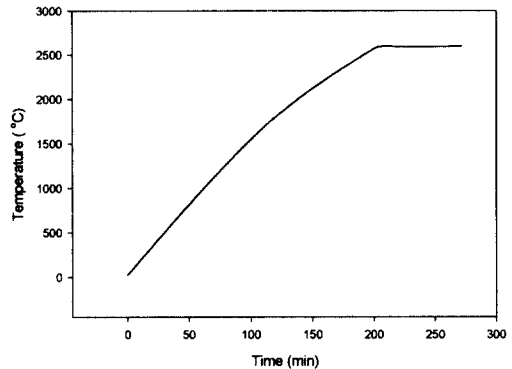


Fig. 3. Heat-treatment schedule of graphitization step.

### 2.3. 물성측정

두 가지 방법으로 제조 한 시료에서 초기 질량에 대한 경화, 탄화 및 흑연화 과정 후에 얻어진 질량비로서 수율을 측정하였으며 식은 다음과 같다.

$$\text{Average GC Yield (\%)} =$$

$$\frac{\text{mass of sample after each step}}{\text{mass of started materials}} \times 100$$

비중은 electronic densimeter (MD-200S, Mirage Trading Coporation, Japan)로 측정하였고, conductivity measurement system (Keithley instruments inc. Keithley 236)은 사용하여 시료를  $30 \times 125$  mm의 크기로 제작하고 2단자법으로 전기저항을 측정한 후 비저항 및 전기전도도를 계산할 수 있었다. X-ray diffractometry (XRD, Shimadzu Co., Ltd. XD-D1, Japan)는 표준물질로 Si 금속 분말 5 wt%를 시료에 첨가하여 경화, 탄화 및 흑연화의 각 단계에서 시료의 peak의 강도를 비교하여 GC의 비정질 상태를 확인하였다. 제조된 GC의 표면구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, stereoscan 440, Leica Co., Ltd.)을 이용 2500배의 배율로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Furan resin에 경화제 첨가량에 따른 수율

본 연구에서는 filler없이 GC를 제조하는 기본 방법과 기본 방법에 filler를 첨가하여 그에 따른 수율과 두께의 변화, 밀도와 전기비저항 등을 알아보았다. 먼저 원료 물질인 furanic resin에 경화제 조성에 따라 각 단계까지의 수율을 알아보기 위하여 경화제 조성을 0.5~3.0 wt%까지 변화 시켜 얻어진 수율을 Fig. 4에 나타내었다. 중합단계에서 경화제 조성이 0.2 wt%이하이면 경화제의 양이 너무 적어 축중합 반응이 잘 일어나지 않았으며, 2.0 wt%이상에서는 촉매의 양이 너무 많아 혼합 시 경화되어 성형체를 만드는 과정에서 제조가 불가능하였다. 따라서 경화제 조성이 0.5~2.0 wt%일 때 성형체를 제조할 수 있었으며, 경화 후 수율은 80~90%, 탄화까지 누적수율은 40~50%이었고, 흑연화 단계를 거치며 1%정도 추가로 중량 감소를 확인할 수 있었다. 흑연화 단계까지 누적된 수율은 경화제 조성이 1.0 wt%일 때

약 48%로 가장 높았다.

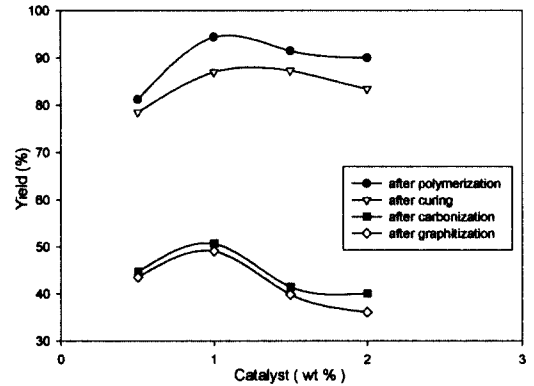


Fig. 4. Effect of catalyst content on the yield of GC for each step without graphite filler.

#### 3.2. 열처리 방법

GC는 보통 약 3 mm 이상의 두께를 제조하기가 어렵기 때문에 제조 시 승온속도가 매우 중요한 인자이다. 따라서 본 실험에서는 상온에서 이루어지는 중합단계 후 경화 단계에서 열처리 방법을 변화시켜 제조조건을 최적화하였다. 승온속도는 느리게 하는 것이 바람직하다도 알려져 있어 0.1°C/min로 하였고, 최종온도를 100, 110 및 120°C까지 변화시켜보았는데, 110°C 이상에서는 흑연화 단계 후에 crack이 많이 생기고 휨의 정도가 심하여 최적의 온도를 100°C로 결정하였다. 또한, 두 개의 유리판 사이에 시료를 넣고 압력을 가하는 방법으로 휨을 방지할 수 있었다.

#### 3.3. GC의 두께에 따른 수율

경화단계를 거친 시료를 1000°C와 2600°C의 열처리한 후 두께에 따른 수율을 조사하여 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었는데, 두께가 증가할수록 수율은 증가하는 경향을

보였으나 시료의 두께가 3 mm정도 이상에서는 탄화 단계 후에 crack이나 휨의 현상으로 인해 시료가 깨어지는 경우가 많았다. 이것은 filler를 첨가하는 경우 흑연 분말과 furanic resin의 완전혼합이 어려워서 시료의 내부에서 filler의 침전이 일어나고, 발열반응으로 인한 빠른 축중합 반응이 그 원인으로 판단되었다.

### 3.4. Filler의 도입에 따른 수율 및 GC의 물성

경화제 조성을 1.0 wt%로 고정한 후, filler(흑연 분말)를 5 wt% 첨가하여 보았는데, Fig. 5와 같이 촉매조성 1.0과 1.5 wt%에서 가장 높은 수율을 얻었다. Table 1은 조건에 따른 제조 단계별 밀도와 전기비저항을 보여주고 있다. Filler를 첨가하였을 때 흑연화 단계 이후의 밀도는 1.47 g/cm<sup>3</sup>이었고, 전기비저항은 약 45×10<sup>-4</sup>Ω·cm로 첨가하지 않았을 때와 거의 비슷한 값을 나타내어, filler의 첨가가 GC의 물성에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

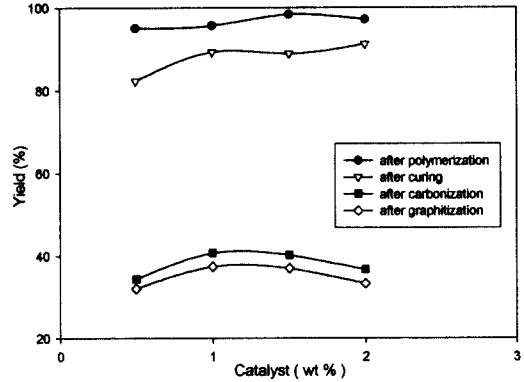


Fig. 5. Effect of catalyst content on the yield of GC for each step with graphite filler.

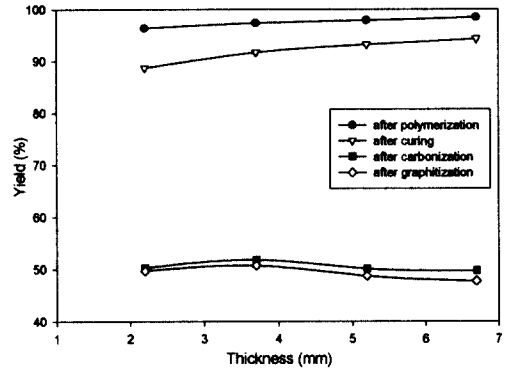


Fig. 6. Yield of GC at various thickness without graphite filler.

Table 1. Effect of Catalyst Content on the Electrical Resistivity and Density of GC after Graphitization

Catalyst (wt%)	Property condition	Without filler		With filler (5 wt%)	
		Density (g/cm <sup>3</sup> )	Electrical resistivity (×10 <sup>-4</sup> Ω·cm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Electrical resistivity (×10 <sup>-4</sup> Ω·cm)
0.5		1.48	48	1.46	43
1.0		1.49	49	1.47	47
1.5		.	.	1.48	49
2.0		.	.	1.35	45

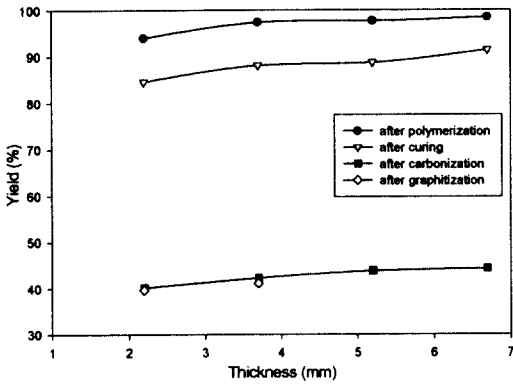


Fig. 7. Yield of GC at various thickness with graphite filler.

Fig. 8은 각 단계에서 시료의 XRD profile을 보여주는데 sharp peak는 SiC이고, broad peak는 유리상 탄소 제조에 사용된 경화, 탄화 및 흑연화 단계 이후의 peak이다. 이들 peak가 경화 단계에서 흑연화 단계로 진행될수록 26° 와 45° 에서 점점 sharp한 peak를 보여 탄소 시료의 결정화도가 증가되는 것을 일 수 있었다. 하지만 기준물질인 SiC와 비교하였듯이 2600°C의 고온 처리 후에도 제조된 GC는 흑연화 되지 않고, 전형적인 비정질 탄소임을 확인할 수 있었다.

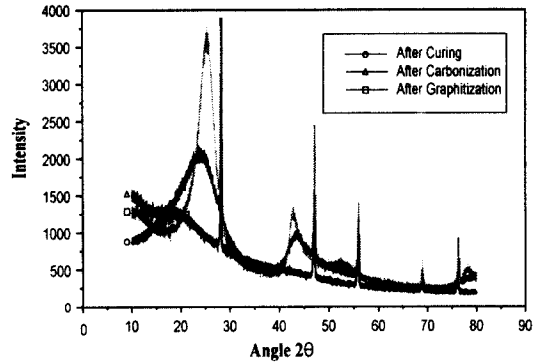


Fig. 8. XRD profiles of GC prepared from furanic resin.

또한 Fig. 9는 furanic resin으로 제조된 GC의 표면을 주사전자현미경을 통하여 살펴본 것이다. 직경이 3~8 μm 정도의 pore를 포함하여 시판중인 GC보다 기포 발생의 흔적이 많이 관찰되었다. 이는 중합 단계에서 가스 발생과 furanic resin내의 함유수분이 증발할 때 생성된 것으로 판단되고, GC의 제조 시 축중합 및 경화 단계에서는 유기용매에 의한 유동성 증가보다는 가스 발생을 억제할 수 있는 방법을 모색하도록 하여야 될 것이다.

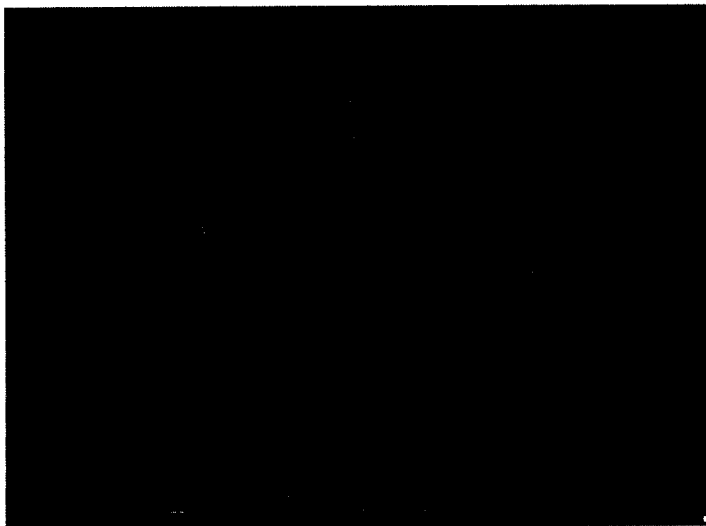


Fig. 9. Morphology of GC prepared from furanic resin.

#### 4. 결론

열경화성 수지와 경화제를 각각 furanic resin과 p-toluenesulfonic acid monohydrate를 사용하여 유리상 탄소를 제조조건을 확립하고, GC 성형의 두께를 증가시키기 위하여 흑연 filler를 첨가에 따른 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 중합단계에서는 furanic resin에 경화제 첨가량을 3.0 wt%까지 변화시킨 결과 0.2 wt%이하에서는 경화제의 양이 너무 적어 축중합 반응이 잘 일어나지 않았으며, 2.0 wt%이상에서는 너무 빠르게 경화되어 성형체의 제조가 불가능하였고, 그 중 경화제 조성이 1.0 wt%일 때 흑연화 후 수율이 48 %로 가장 높은 값을 나타냈다.
- 2) 경화 후 수율은 80~90 %, 탄화까지 누적수율은 40~50 %이었고, 흑연화 단계를 거치며 1%정도 추가로 중량감소를 확인할 수 있었다.
- 3) Filler의 첨가로 두께 최고 7 mm까지 GC를 제조하였지만, 3 mm이상에서는 시료의 기계적 물성이 현저히 떨어져 filler의 첨가는 시료 내 bubble과 pore를 제공하는 원인이 되어 기계적 강도를 저하시키는 역할을 하였다고 판단되었다.
- 4) 제조된 유리질 탄소의 전기비저항은 약  $45 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 밀도는  $1.47 \text{ g/cm}^3$  정도로 시판중인 GC와 비슷한 물성치를 나타내었다.
- 5) 제조된 GC 시료의 XRD profile의  $2\theta$  값이  $26^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $54^\circ$  부근에서 broad한 peak를 보여 전형적인 비정질 상태를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터의 지원에 의한 것이며 원료 수지를 제공해 준 강남화성에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. H. Marsh, E. A. Heintz, and F. Rodriguez-Reinoso, "Introduction to Carbon Technologies", University of Alicante, Secretariado de Publicaciones, p. 578 (1997).
2. G. M. Jenkins, K. Kawamura, and L. L. Ban, *London Proc. Roy. Soc.*, A327, 501 (1972).
3. M. C. Rezende, "Produção de Carbono Vítreo em Escala de Laboratório, a Partir de Resinas Furrurilicas e Fenólicas", Universidade de São Paulo, Ph. D Thesis (1991).
4. H. Peterlik, P. Fratzl, and K. Kromp, *Carbon*, **32**, 939 (1994).
5. A. Shindo and K. Izumiro, *Carbon*, **32**, 1233 (1994).
6. T. Kyotani, H. Yamada, N. Sonobe, and A. Tomita, *Carbon*, **32**, 627 (1994).
7. T. J. Bandosz, K. Putyera, J. Jagiello, and J. A. Schwarz, *Carbon*, **32**, 659 (1990).
8. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", vol. 1, VCH Publishers, p. 226, New York (1990).