

개질된 콜타르 핏치로부터 질소함유 탄소섬유의 제조

양갑승, 신경수, 김용암, 안계혁

전남대학교 섬유공학과

1. 서론

활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)는 SOx, NOx, CO₂ 등과 같은 대기오염 가스와 공장 폐수중의 중금속 및 독성 물질에 대해 뛰어난 제거능을 갖고 있는 것이 밝혀져 최근 활성탄소섬유는 새로운 환경 촉매로서 많은 주목을 받고 있고 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 질소를 함유한 ACF는 SOx, NOx 제거능이 매우 우수하다는 많은 연구 결과가 보고 되고 있다.^(1, 2)

ACF는 미세공(micropore)으로만 이루어져 있기 때문에 흡탈착 속도가 매우 빠르고 비사용층 길이가 짧으며, 흡착장치를 설계함에 있어서 입자내 확산저항을 고려할 필요가 없어 소형의 장치로도 손쉽게 많은 양을 처리할 수 있다. 또한 수차례의 재생이 가능하고 단위 무게당 부피 또한 월등히 크므로 소량으로도 효과적인 흡착을 수행할 수 있다. 또한 활성탄소섬유는 섬유상이기 때문에 취급이 간편하고 여러 가지 형태로 성형이 가능하다는 장점이 있다.

ACF는 네 종류의 전구체로 부터 제조할 수 있다. 전구체로는 셀룰로오스, 페놀수지, 아크릴(Polyacrylonitril, PAN), 핏치등을 들 수 있는데 셀룰로오스, 페놀수지, 아크릴 등과 같은 고분자 전구체는 그 자체가 고가이고 탄화수율이 매우 낮으므로 고가의 ACF가 제조된다. 이에 반해 핏치는 정유회사와 제철회사에서 나오는 부산물로부터 나오고 있으며 그 양이 막대하기 때문에 값이 매우 싸고 탄화수율 또한 높기 때문에 제조단가를 낮출수 있다는 장점이 있다. 또한 핏치를 원료로 사용하는 것은 부가가치의 창출이며 폐기물 처리에도 일조할 수 있게 된다. 핏치계 ACF는 방사 가능한 핏치합성의 어려움과 고도의 방사기술이 필요하다는 단점이 있고 다량(3~10wt. %)의 질소를 함유하고 있는 PAN계 ACF에 비해 SOx-NOx 제거능이 떨어진다는 단점이 있다.⁽³⁾

본 연구에서는 수종의 첨가제를 이용한 화학적 개질 방법으로 콜타르(coal-tar, CT)로부터 질소를 함유한 핏치를 간단히 합성할수 있는 방법과 첨가제를 이용한 탄소재료의 모포로지(morphology) 제어 및 합성한 핏치로부터 질소를 함유하고 있는 등방성 탄소섬유의 제조에 대하여 연구하였다.

2. 실험

첨가의 경우는 NA보다 매우 낮은 수율과 연화점을 나타내며, 첨가량을 증가시켜도 연화점은 조금 상승하나 수율 향상에는 효과를 나타내지 못했다. 이러한 결과로부터 NA의 $-NO_2$ 기가 $-NH_2$ 기보다 반응에 더 큰 역할을 한다는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 3은 벤젠과 피리딘에 대한 핏치의 용해도를 측정한 결과로서 NA의 양이 증가할수록 벤젠 가용분(BS)이 감소하고 있고, 피리딘 불용분(PI)이 증가하는 결과를 나타내고 있다. NA는 저분자 성분(BS)을 탈수소 반응과 가교반응 등을 통하여 분자량을 증가시켜 주는 역할을 하고 있는 것으로 생각되어진다. 또한 흥미로운 것은 NA5 wt. %와 NA15 wt. %를 첨가제로 사용하여 중합한 핏치가 핏치의 가공성 및 방사성을 좌우하는 벤젠 불용-피리딘 가용분(BI-PS)이 상대적으로 높은 수치를 보여주고 있는데, 이 두 성분에서 방사성이 좋은 핏치의 제조가 기대되어진다.

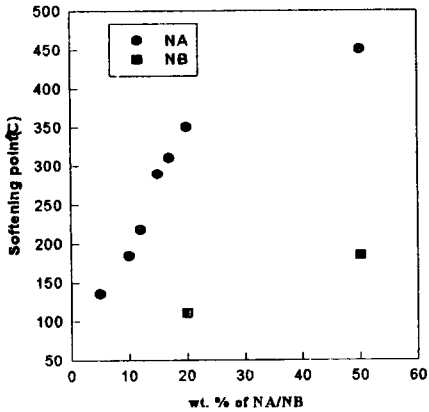


Fig. 1. Softening point dependence of the modified pitches on the concentration of NA and NB

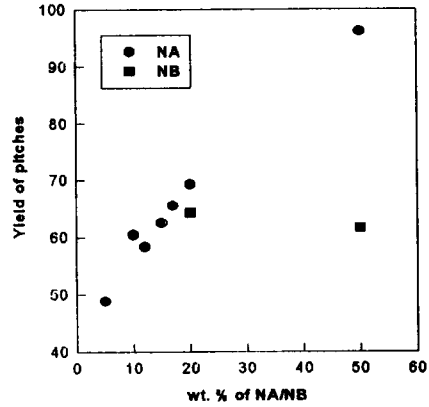


Fig. 2. Yield dependence of modified pitches on the concentration of NA and NB treated at 300°C for 1hr

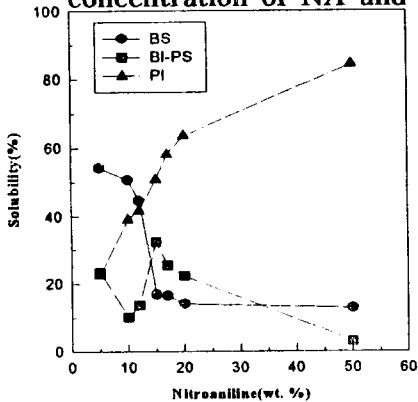


Fig. 3. Solubility dependence of the modified pitch on the concentration of NA

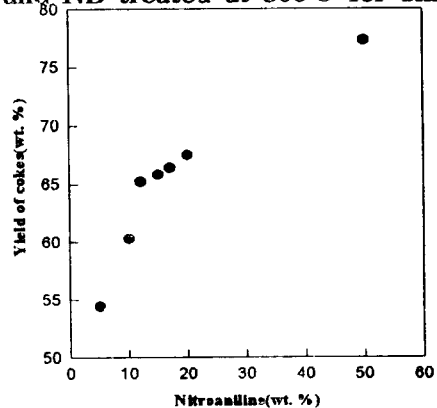


Fig. 5. Carbon yield dependence of on the concentration of NA at 600°C for 1hr

2. 1 원료

본 연구에 사용한 콜타르(CT)는 (주)정우 석탄 화학에서 공급 받았으며 tetrahydrofuran (THF)에 용해하여 THF에 불용인 성분(2.5 wt. %)을 제거하고 가용분을 회수한 뒤에 사용하였다. 첨가제로는 시판품의 *p*-nitroaniline(1급시약, New Jersey), nitrobenzene(1급시약, Duksan), aniline(1급시약, Duksan) 등을 정제하지 않고 사용하였다.

2. 2 핏치의 중합

CT에 *p*-nitroaniline(NA)을 5~50wt. % 첨가하여 300°C에서 1시간 동안 질소 분위기하에서 반응시켰다. 반응 후, 반응 생성물에 포함되어 있는 미반응 NA를 제거하기 위하여 분말 상태로 분쇄하여 메탄올로 5시간 동안 수세하였다.

방사용 전구체로 사용한 핏치는 NA 5wt. %를 첨가제로 사용하여 합성한 연화점 (softening point) 135°C인 핏치를 휘발성 물질을 제거하기 위해 350°C에서 2시간 동안 질소 bubbling하여 287°C 연화점을 가진 방사용 핏치를 제조하였다.

2. 3 방사 및 안정화

방사용 전구체 핏치를 300°C에서 피스톤압으로 0.2mm 원형 노즐을 통해 방사하였다. 방사하여 얻은 핏치 섬유를 325°C에서 공기 분위기하에서 불용화하였다.

2. 4 탄화

중합한 핏치를 600°C, 1000°C에서 질소 및 아르곤 분위기에서 각각 1시간 동안 열처리하였으며, 안정화 섬유를 1000°C에서 1시간 동안 아르곤 분위기하에서 탄화하여 탄소섬유를 제조하였다. 600°C 열처리 시료의 탄화수율은 다음의 식에 의하여 결정하였다.

$$* \text{탄화수율} = (\text{final wt. \%} / \text{initial wt. \%}) \times 100$$

2. 5 분석

핏치의 연화점 측정은 Mettler사의 FD model을 사용하였다. 합성된 핏치의 Benzene과 Pyridine에 대한 용해도를 알아보기 위하여 Soxhlet 장치를 이용하여 용해도를 측정하였다. 핏치의 구조 분석을 위하여 FT-IR(Nicolet, 520, USA), ¹H-NMR(Varian XL-400), ¹³C-NMR(Varian XL-400), 원소분석(Yanco CHW coder MT-3) 등을 행하였으며, 탄화후 얻어진 코크스의 광학구조 및 결정구조를 알아보기 위해 편광현미경(Nicon, Japan, AFX-II, Type-104)과 X-선 회절 분석(Rigaku, Japan)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 합성된 핏치의 물성

CT에 AN을 첨가제로 사용한 경우는 중합반응이 일어나지 않았으나, NB와 NA를 사용한 경우는 다양한 연화점을 지닌 등방성 핏치를 합성 할 수 있었다.

Fig. 1과 2에 첨가제의 종류와 첨가량이 핏치 수율과 연화점에 미치는 영향에 대해 나타내었다. NA의 경우는 첨가량이 증가하면 핏치의 수율 및 연화점이 급격히 상승하나, NB

3. 2 찻치의 구조 분석

Fig. 4에 NA를 첨가제로 이용하여 합성한 찻치의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 모든 3050cm^{-1} 과 2900cm^{-1} 에서 방향족 C-H와 지방족 C-H stretching이, 1625cm^{-1} 와 1443cm^{-1} 에서 방향족 C=C stretching에 기인한 흡수 피크가 전 영역에 걸쳐 나타나고 있다. NA 첨가량이 증가함에 따라 2900cm^{-1} 의 지방족 C-H 피크가 3050cm^{-1} 의 방향족 피크에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 NA에 의한 탈수소 및 중축합 반응으로 CT의 방향족화가 진행된 것으로 생각되며, 이 결과는 ^1H -, ^{13}C -NMR과 원소분석에 의해 산출한 fa(aromaticity, 방향족화도) 값과 일치하는 결과를 나타냈다. 또한 NA의 첨가량이 증가함에 따라 1510cm^{-1} 의 NO_2 기에 기인한 피크의 강도가 점점 증가하나 1295cm^{-1} 의 NH_2 에 기인한 피크는 NA를 15wt. % 이상 첨가한 찻치에서 부터 확실히 나타나기 시작한다.

이 결과로 부터 중합반응에 NO_2 기가 NH_2 기보다 더 크게 기여하고 있다는 것을 다시한번 확인 할 수 있었다.

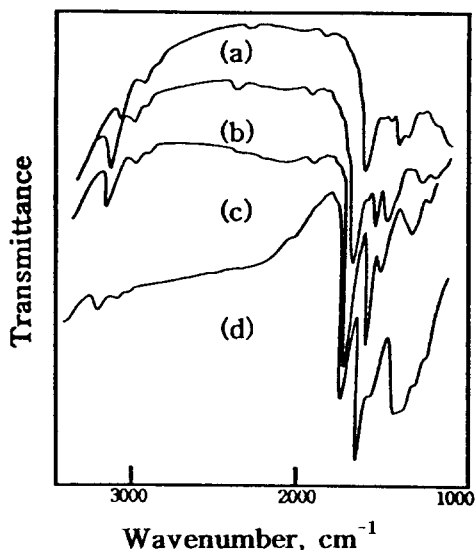


Fig. 4. FT-IR spectra of the modified pitches at various NA concentration
(a) CT-300°C; (b) NA12; (c) NA20; (d) NA50

3. 3 탄화 특성

Fig. 5는 찻치의 600°C 열처리 수율을 보여주고 있는데 첨가제의 양이 증가함에 따라 수율이 점차 증가함을 알 수 있는데, 이것을 NA가 중합반응을 통하여 CT의 분자량을 증가시키기 때문으로 생각된다. Fig. 6은 찻치를 600°C 열처리한 코크상태의 광학구조(optical texture)를 보여주고 있는데 5~12wt. %까지는 이방성, 15~17wt. %는 모자이크 구조, 20wt. %이상에서는 등방성 구조를 보여주고 있다. NA의 첨가량이 증가하게 되면 상대적으로 찻치의 분자량이 커지고, 큰 분자량을 가진 찻치는 탄화과정중 분자 유동성이 저하하고, 제한 받기 때문에 600°C 열처리에 도 배향이 되지 못하고 등방성 텍스처가 유지되는 것으로 생각된다. Table. 1에 600, 1000°C의 탄화된 코크스의 X-선 회절 분석 결과로 부터 결정 구조 파라메타 값을 나타내었다. 탄소 적층 간격(D-spacing, d_{002})은 거의 변화가 없으나 적층 높이(stack height, L_c)는 NA 첨가량이 적을수록 즉, 이방성 함량이 증가 할수록 높은 값을 나타내는데, 결정 구조 역시 분자의 유동성에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Table. 2는 1000℃에서 탄화한 코크스의 원소분석 결과인데, 질소의 함량이 NA 첨가량이 많을수록 증가함을 보여주고 있다.

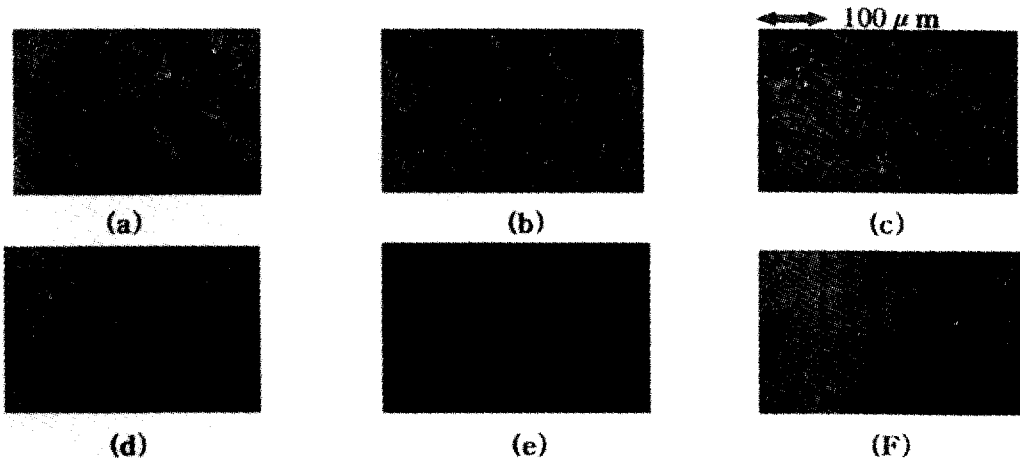


Fig. 6. Polarized light microphotographs NA-pitches heat treated at 600℃ for 1hr
(a) NA5; (b) NA10; (c) NA12; (d) NA15; (e) NA17; (f) NA20

Table. 1. X-ray parameters of carbonized NA- modified pitch
at 600℃ and 1000 ℃ for 1hr

Samples	600℃-HTT		1000℃-HTT	
	* $L_{c(002)}$, (Å)	$d_{(002)}$, (Å)	* $L_{c(002)}$, (Å)	$d_{(002)}$, (Å)
NA5	20.4	3.46	21.0	3.51
NA10	20.4	3.45	21.0	3.53
NA12	18.7	3.45	21.1	3.48
NA15	18.7	3.45	21.2	3.48
NA17	18.8	3.45	20.4	3.53
NA20	17.6	3.49	17.3	3.50
NA50	9.1	3.50	8.0	3.50

* $L_{c(002)} = (K \lambda) / (\beta \cos \theta)$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $\theta =$ diffraction angle,
 $\beta =$ full width of half maximum in radian, $K =$ constant(generally 1)

Table. 2. Elemental analysis of carbonized samples at 1000℃ for 1hr

samples	H(%)	C(%)	N(%)
NA5	0.27	98.1	0.75
NA10	0.28	97.88	1.1
NA12	0.24	97.98	1.16
NA15	0.22	97.36	1.51
NA17	0.21	97.34	1.65
NA20	0.24	97.19	1.64
NA50	0.35	95	1.81

3. 4 등방성 탄소섬유

Fig. 7은 NA 5wt. %를 첨가하여 합성한 핏치로부터 얻은 안정화 섬유와 이를 1000℃에서 탄화한 섬유의 SEM 사진이다. 방사된 섬유의 직경은 25.5 μ m 이었고, 안정화 과정에서 핏치 섬유가 서로 융착되지 않고 불용화와 탄화가 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있다.

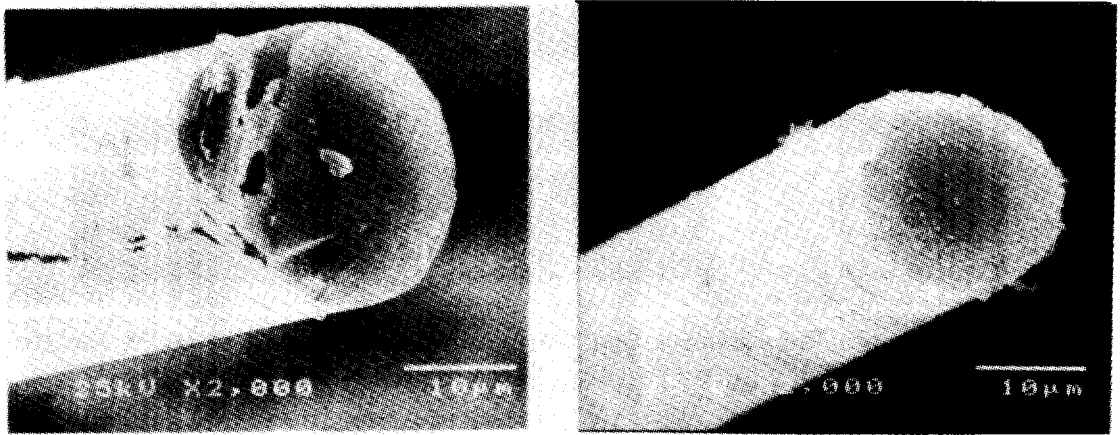


Fig. 7. SEM microphotographs of a stabilized fiber and a carbonized fiber

4. 결론

- 1) NB와 NA를 첨가제로 이용하여 CT로부터 핏치를 간단히 합성함과 동시에 질소 관능기를 도입시킬 수 있었고, 이러한 핏치로부터 등방성 탄소 섬유를 제조할 수 있었다.
- 2) NA의 첨가량으로 합성된 핏치의 분자량을 조절함으로써 탄화 과정중 분자의 유동성을 제어하여 다양한 모포로지를 가진 탄소를 제조할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. I. Mochida, K. H. An, Y. Korai, *Proceeding 22nd Bienn. Conf. on Carbon*, San Diego, USA, p48-49.
2. R.J. Jansen and H.V. Bekkum, *Carbon*, 33, 1021(1995).
3. N. Shindo, K. Tai, and Y. Matsumura, *Kemicaru Enjiniaringu 1*, 28(1987)