

콜타르로부터 보론(B)함유 촉매를 이용한 핏치합성 및 등방성탄소섬유 제조

양갑승, 양철민, 김용중
전남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

탄소재료는 분자 및 결정구조의 특이성에 기인해서 열전도성, 내열성, 내마모성, 높은 전기전도도 및 기계적강도, 화학적 안정성 등의 다양한 특성을 지녀 20세기 들어 탄소섬유, 탄소복합재료, 흑연전극봉, 리튬이온2차전지 부극용 탄소재료, 전자기 차폐용 재료, 활성탄/활성탄소섬유 및 탄소분자체를 이용한 흡착재료, 생체친화성을 이용한 의용재료등으로 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 국내의 탄소재료 제조기술은 선진국에 비해 초보단계에 불과해 대부분의 탄소재료를 선진국으로부터의 수입에 의존하고 그 가격도 고가이다. 따라서 국내의 석탄 및 철강산업의 부산물로 생성되는 저렴한 가격의 콜타르를 이용 여러 가지 용도로 사용할 수 있는 탄소재료로 제조될 수 있다. 값싼 재료를 이용함으로써 제조단가를 낮출 수 있고 수입대체 효과 및 폐기물 처리라는 환경적 측면의 부가가치를 창출할 수 있으므로 이에 대한 많은 연구가 필요하다.

탄소재료는 출발물질, 합성방법, 탄화 및 흑연화 정도에 따라 결정화도, 모폴러지 등의 구조 및 물성을 제어할 수 있고, 합성된 핏치를 코크스상, 탄소섬유, 활성탄소섬유, 부직포상의 형태로도 제조할 수 있다.

Mochida등은 $AlCl_3^{(1)}$ 와 $HF/BF_3^{(2)}$ 와 같은 Lewis acid를 이용한 핏치의 제조에 대해 보고하였다. 그러나, $AlCl_3$ 와 같은 금속촉매를 이용할 경우 반응후 촉매의 완전한 제거가 어려워 재사용이 어렵고 생성물의 순도면에 많은 문제점을 보였고, HF/BF_3 는 다루기가 어려워 높은 장치비 및 안전성의 문제점을 보였다.

따라서, 본 실험에서는 석유계 중질유에 비해 비교적 방향화도가 큰 콜타르를 HF/BF_3 에 비해 비교적 다루기 쉽고 안정하며 B(붕소)을 함유하고 있는 Boron trifluoride diethyletherate를 촉매로 이용하여 비교적 낮은 온도에서 핏치를 합성할 수 있고 이러한 초기 반응조건 즉 촉매의 양이나 반응온도 등의 조건을 다르게 함으로서 고온 탄화 후에도 다양한 모폴러지를 지닌 탄소재료를 제조할 수 있었다. 또한, 제조된 핏치를 용융방사하여 안정화, 탄화하여 탄소섬유를 제조할 수 있었고 이를 활성화하여 활성탄소섬유로의 제조도 가능할 것으로 기대된다.

2. 실험

본 연구에 사용된 콜타르(CT)는 (주)포스코켄에서 공급받았으며 tetrahydrofuran(THF)에 용해하여 THF에 불용인 성분(2.5wt.%)을 제거하고 가용분을 회수한 뒤에 사용하였고 Boron

trifluoride diethyletherate는 Aldrich사에서 공급받아 사용하였다.

핏치의 합성은 CT에 Boron trifluoride diethyletherate만을 10wt.%첨가하거나 10 - 30wt.%의 nitrobenzene(NB)을 함께 첨가하여 200℃에서 2시간 질소분위기하에서 반응 시켰고 탄소섬유는 CT에 10wt.%의 Boron trifluoride diethyletherate를 이용 합성한 핏치를 질소 bubbling을 통해 열처리된 방사용 핏치를 제조하고 이를 용융방사하여 공기분위기하에서 안정화하고 1000℃에서 아르곤 분위기하에서 탄화하여 탄소섬유를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 합성된 핏치의 첨가제에 따른 연화점 측정 결과로서 첨가제에 따라 연화점이 증가하는 것으로 보아 Boron trifluoride diethyletherate 및 NB가 중축합반응에 크게 기여 했음을 알 수 있다. 또한 1000℃탄화 수율 또한 첨가제의 양과 함께 증가함을 알 수 있고 CT만을 탄화시켰을 때보다 Boron trifluoride diethyletherate를 이용 합성된 핏치의 1000℃열처리물의 적층간격이 적어지고 결정 크기가 증가하였다.

Table 1. Softening point dependence of the modified Pitches.

Samples	Yield (wt.%)	Reaction Temp. (°C)	Softening Point (°C)
CT100/Boron trifluoride diethyletherate10	77	200	79
CT100/Boron trifluoride diethyletherate10/Nitrobenzene10	80	200	161

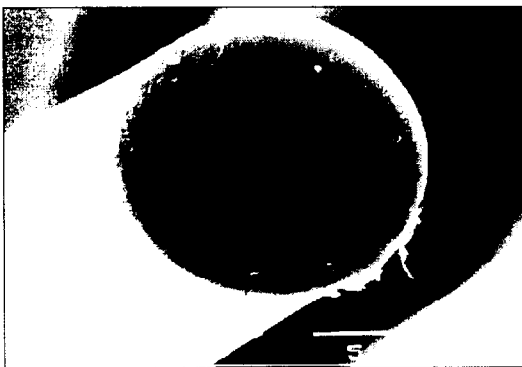


Fig. 1. SEM microphotograph of a stabilized fiber.

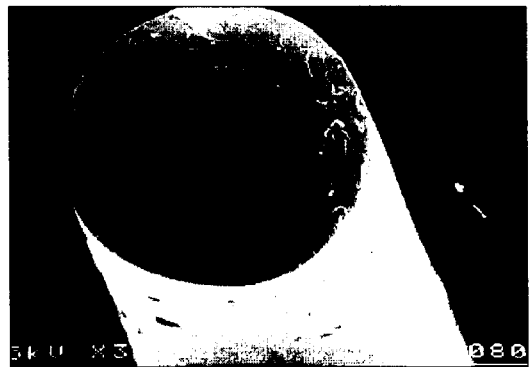


Fig. 2. SEM microphotograph of a carbonized fiber.

Fig. 1은 합성된 핏치를 이용 방사한 뒤 안정화된 안정화 섬유의 SEM사진이고 Fig. 2는 안정화섬유를 1000℃에서 탄화시킨 탄소섬유의 SEM사진이다. 섬유의 단면사진으로 보아 등방성 구조를 지닌 등방성탄소섬유임을 알 수 있고 안정화 과정에서 핏치섬유가 서로 융착되지 않고 불용화와 탄화가 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있다.

4. 결론

Boron trifluoride diethyletherate를 이용하여 CT로부터 핏치를 비교적 낮은 온도에서 적은 양의 첨가량만으로 간단히 합성할 수 있었고 이 핏치로부터 등방성 탄소섬유를 제조할 수 있었다. 또한 NB의 첨가량을 증가시킴으로서 핏치의 분자량 및 모폴러지 제어가 가능할 것으로 보인다.

5. 참고문헌

1. I. Mochida, K. H. An and Y. Korai, *Carbon*, **33**, 8 (1995)
2. Yozo Korai, Munehiro Nakamura and Isao Mochida, *Carbon*, **29**, 4 (1991)