

개질된 콜타르로부터 제조된 질소함유 탄소화 섬유의 제조

양 갑 승[†] · 김 음 암 · 신 경 수 · 안 계 혁

전남대학교 공과대학 섬유공학과

(1997년 3월 7일 접수)

The Preparation of Carbonized Fiber from Modified Coal Tar with Nitrogen Containing Compounds

Kap Seung Yang[†], Yoong Ahm Kim, Kyong Soo Shin, and Kay Hyeok An

Department of Textile Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju, Korea

(Received March 7, 1997)

요약: 콜타르로부터 방사 가능한 방사용 전구체 핏치를 합성하기 위하여 개질제, nitrobenzene (NB), *p*-nitroaniline (NA)과 같은 질소함유 화합물을 첨가하여 300 °C에서 반응시켰다. 개질제의 농도가 증가함에 따라 핏치의 수율, 연화점, 용매 불용분, 질소 함유율, 분자량, 탄화수율 등이 증가하였으나, NB보다 NA가 더 효과적임을 알 수 있었다. NA의 첨가량을 조절함으로써 합성된 핏치의 분자량을 조절하여 탄화 과정 중 분자의 유동성을 제어하여 다양한 모폴로지를 가진 탄소를 제조할 수 있었다. 또한 NA를 5 wt% 첨가하여 개질한 핏치로부터 질소를 함유한 등방성 탄소화 섬유를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT: Carbon fiber was prepared from coal tar reacted at 300 °C for 1 hr with nitrogen containing compounds, such as nitrobenzene (NB) or *p*-nitroaniline (NA), as a dehydrogenation and/or crosslinking agents. The yield, softening point, insoluble fraction, nitrogen content, and molecular weight of pitches increased with increasing concentration of NA. NA and NB increased the yield and isotropy content of coke. NA was highly reactive with coal tar resulting in an increase in molecular size of high carbon yield. An isotropic carbon fiber containing nitrogen could be prepared from the pitch containing 5 wt% of NA.

Keywords: coal tar, *p*-nitroaniline, coke, isotropic carbon fiber.

서 론

탄소섬유는 원료, 제조방법, 조건에 따라 구조와 물성이 달라지기 때문에 많은 종류의 탄소섬유가 있으나, 실질적으로 90% 이상의 탄소 함유율(통상 1000 °C 이상에서 열처리)을 가지는 것을 탄소섬유라 한다. 원료로는 폴리아크릴로니트릴, 레이온, 페놀수지와 같은 고분자를 원료로 하는 탄소섬유와 석탄, 석유계 핏치를 원료로 하는 핏치계 탄소섬유가 있다.

탄소섬유는 인장강도나 탄성율과 같은 기계적 특성

에 따라 고성능 탄소섬유 (high performance carbon fiber)와 범용 탄소섬유 (general performance carbon fiber)로 구분할 수 있다. 고성능 탄소섬유는 비강도가 크고 내열성이 우수하며 우주, 항공기 분야에 주로 사용되면서 수십년 동안 탄소섬유 시장을 선도하여 왔으나, 최근 고성능 탄소섬유의 대량 소비처인 항공, 우주산업 시장이 점차로 축소되면서, 가격상의 잇점이 있는 범용 탄소섬유의 개발과 시판에 관심이 모아지고 있다. 범용 탄소섬유는 기계적 강도에 있어서는 고성능 탄소섬유와 비교할 수 없으나 여타의 특성들 즉, 열안정성, 화학적 안정성, 전기 전도도

등의 특성을 지니기 때문에 정전기 방지재, 내식성 전극, 전파흡수재, 단열재, 내식성 가스켓(gasket) 및 구조물의 시멘트 보강재로서 사용되고 있으며, 석면을 주요 재료로 사용해 온 마찰재료와 건재 등에서 석면 대체 재료로서 연구, 개발이 적극적으로 추진되고 있다.¹

범용 탄소섬유의 용도 중 중요한 분야로 활성 탄소 섬유에의 응용을 들 수 있다. 범용 탄소섬유를 공기, O₂/N₂, CO₂, 수증기 등과 같은 산화성 기체 분위기에 높은 온도(800-1000 °C)로 열처리하면 섬유표면에 수 많은 미세공(<20 Å)이 형성되면서 표면적이 증가하게 되는데 이것을 활성화라 하고 이렇게 해서 얻어진 섬유를 활성 탄소섬유라 한다. 이 활성 탄소섬유는 2000-3000 m²/g의 넓은 비표면적과 아주 작고 균일한 미세공들이 발달하여 있기 때문에 고도의 흡착력을 지니고 있다. 특히 질소를 다량(1~3 wt%) 함유한 활성 탄소섬유는 NO_x, SO_x 제거능이 매우 우수하다는 많은 연구결과가 보고되고 있다.²⁻⁴

핏치는 크게 석탄계, 석유계, 순수 방향족 화합물로부터 얻어지는 핏치 등이 있으나 일반적으로 등방성 탄소섬유의 제조에 사용되는 원료핏치로는 석유계와 석탄계 핏치를 들 수 있으나 용이한 전구체 핏치의 합성과 높은 수율 면에서 석탄계 핏치가 더 많이 이용되고 있다. 석유계 핏치에는 주로 다환 방향족환에 알킬사슬이 결합된 방향족 탄화수소로 구성되어 있으며, 석탄계 핏치는 방향족 탄화수소와 이중원자 고리의 복잡한 혼합물로 구성되어 있다.⁵

이러한 핏치들을 방사용 전구체 핏치로 합성하는 방법으로는 감압증류법,⁶ 금속촉매법,⁷ 그리고 공기 취입법⁸ 등이 있다. 이중 가장 일반적으로 행하여지고 있는 감압증류법은 감압 하에서 저분자량 성분을 제거한 후 열처리를 통하여 잔여분을 고분자화시키는 방법인데 핏치의 수율이 낮고 감압장치 등이 특수한 종합장치가 필요하다는 단점이 있다.

AlCl₃, FeCl₃, CuCl₂ 등의 금속 촉매를 사용하는 경우는 반응온도와 반응시간을 줄일 수 있다는 장점이 있으나 반응 후 금속촉매를 제거해야 하는 공정이 필요하고 이 촉매들은 100% 제거가 불가능하기 때문에 합성된 핏치의 방사성이 떨어진다는 단점이 있다.

본 연구의 목적은 연간 100000톤 이상의 부산물로 생산되는 콜타르를 수종의 첨가제를 이용한 화학적

개질 방법으로 질소 관능기가 도입된 가공성, 공정성이 양호한 질소를 함유한 탄소섬유의 전구체를 제조하고 공기정화용 활성 탄소섬유의 원료인 범용 탄소섬유를 제조하는 데 있다. 또한 첨가제가 합성된 탄소재료의 모폴로지(morphology)에 미치는 영향에 대해서도 연구하였다.

실 험

원 료. 본 연구에 사용한 콜타르(coal tar, CT)는 (주)정우 석탄화학에서 공급 받았으며 tetrahydrofuran (THF)에 용해시켜 THF에 불용인 성분(2.5 wt%)을 제거하고 가용분을 회수한 뒤에 사용하였다. 첨가제로는 시판품의 *p*-nitroaniline (1급시약, Acros Organics), nitrobenzene (1급시약, Duksan), aniline (1급시약, Duksan) 등을 정제하지 않고 사용하였다.

핏치의 중합. CT에 첨가제를 5~50 wt% 첨가하여 300 °C에서 1시간 동안 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 반응 후, 반응 생성물에 포함되어 있는 미반응 첨가제를 제거하기 위하여 분말상태로 분쇄하여 메탄올로 5시간 동안 세척하였다. 핏치수율은 다음의 식에 의하여 결정하였다.

$$\text{핏치수율}(\%) = \frac{\text{생성물의 중량}}{\text{CT의 중량} + \text{첨가제의 중량}} \times 100$$

방사용 전구체로 사용한 핏치는 CT에 *p*-nitroaniline을 5 wt% 첨가하여 합성한 연화점(softening point)이 135 °C인 핏치를 350 °C에서 2시간 동안 질소 bubbling하여 저분자량의 휘발성 물질을 제거하고 287 °C의 연화점을 가진 방사용 핏치를 제조하였다.

방사 및 안정화. 방사용 전구체 핏치를 300 °C에서 10 Kg/cm²의 피스톤압으로 0.2^D/0.4^L mm의 원형 노즐을 통해 방사하였다. 방사하여 얻은 핏치섬유를 325 °C의 공기 분위기 하에서 안정화(불용화) 처리를 하였다.

탄 화. 중합한 핏치를 600 °C, 1000 °C에서 각각 질소 및 아르곤 분위기에서 1시간 동안 열처리하였으며, 안정화 섬유를 1000 °C에서 1시간 동안 아르

곤 분위기 하에서 탄화하여 탄소섬유를 제조하였다. 열처리 시료의 탄화수율은 다음의 식에 의하여 결정하였다.

$$\text{탄화수율}(\%) = \frac{\text{탄화 후 중량}}{\text{탄화 전 중량}} \times 100$$

분석. 핏치의 연화점 측정은 Mettler사의 FD model을 사용하였다. 합성된 핏치의 benzene과 pyridine에 대한 용해도를 알아보기 위하여 Soxhlet 장치를 이용하여 용해도를 측정하였다. 핏치의 구조분석을 위하여 FT-IR (Nicolet 520, USA), ¹H-NMR (Varian XL-400), 원소분석 (Yanco CHW Coder MT-3) 등을 행하였으며, 탄화 후 얻어진 코크스의 광학구조 및 결정구조를 편광현미경 (Nicon, Japan, AFX-II, Type-104)과 X-선 회절분석 (Rigaku, Japan)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

합성된 핏치의 물성. CT에 aniline을 첨가제로 사용한 경우는 액체상태로 남아 상온 이상에서 연화점을 나타내지 않았으나, nitrobenzene (NB)과 nitroaniline (NA)을 사용하여 반응시켰을 때는 다양한 연화점을 지닌 핏치를 합성할 수 있었다.

Fig. 1과 2에 첨가제의 종류와 첨가량이 핏치의 수율과 연화점에 미치는 영향에 대해 나타내었다. NA의 경우는 첨가량이 증가하면 핏치의 수율 및 연화점이 급격히 상승하나, NB 첨가의 경우는 NA보다 매우 낮은 수율과 연화점을 나타내며, 첨가량을 증가시켜도 연화점은 조금 상승하나 수율 향상에는 효과를 나타내지 못하였다.

상기의 결과로부터 -NO₂ 기는 단독으로도 콜타르와 어느정도 반응성을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 또한 -NO₂와 -NH₂ 두 종류의 기를 모두 갖고 있는 NA가 NB보다 매우 큰 반응성을 보이고 있는 것은 -NH₂ 기는 -NO₂ 기의 반응성을 높여주는 서로 상승적인 역할을 하는 것으로 생각된다. 이것은 -NO₂ 기를 함유하고 있는 것은 산화반응에 관여하는 것으로 알려져 있고 Cl, CH₃, NH₂, OH, COOH 등과 같은 작용기에 의해 반응성이 증가한다는 Anonymous의⁹ 연구결과가 있다.

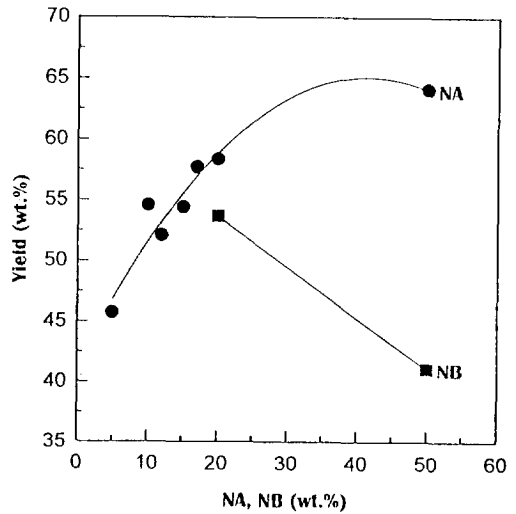


Figure 1. Pitch yield dependence of modified pitches on the concentration of NA treated at 300 °C for 1 hr.

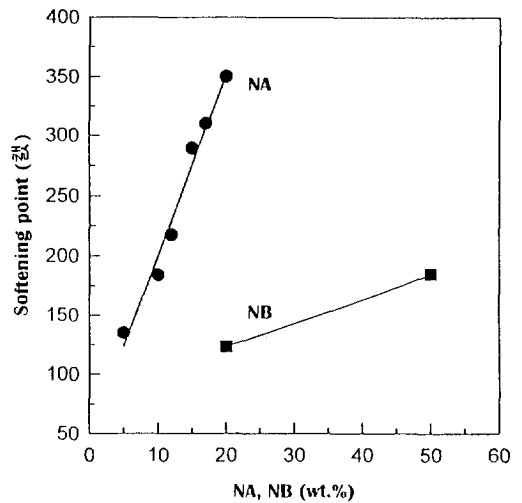


Figure 2. Softening point dependence on the concentration of NA and NB.

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 성분을 탈수소 반응과 가교반응 등을 통하여 분자량을 증가시켜 주는 역할을 하고 있는 것으로 생각되어 진다. 또한 흥미로운 것은 NA 5 wt%와 NA 15 wt%에

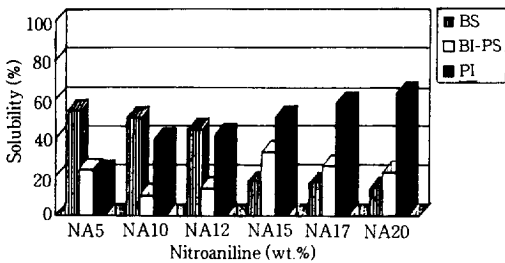


Figure 3. Solubility dependence of the modified pitches on the concentration of NA.

서 중합한 경우는 핏치의 가공성 및 방사성을 좌우하는 벤젠 불용-피리딘 가용분(BI-PS)이 상대적으로 높은 수치를 보여주고 있는데, 이 두 성분에서 방사성이 우수한 전구체 핏치의 제조가 기대되어진다.

핏치의 구조 분석. Fig. 4에 NA를 첨가제로 이용하여 합성한 핏치의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 모든 스펙트럼의 3050 cm⁻¹와 2900 cm⁻¹에서 방향족 C-H와 지방족 C-H stretching이, 1625 cm⁻¹와 1443 cm⁻¹에서 방향족 C=C stretching에 기인한 흡수 피크가 전 영역에 걸쳐 나타나고 있다. NA 첨가량이 증가함에 따라 2900 cm⁻¹의 지방족 C-H 피크가 3050 cm⁻¹의 방향족 피크에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 NA에 의한 탈수소 및 중축합 반응으로 CT의 방향족화가 진행된 것으로 생각되며, 이 결과는 ¹H-NMR과 원소 분석에 의해 산출한 *f_a* (aromaticity, 방향족화도) 값과 일치하는 결과를 나타냈다(Table 1). 또한 NA의 첨가량이 증가함에 따라 1510 cm⁻¹의 NO₂기에 기인한 피크의 강도가 점점 증가하나 3400, 1295 cm⁻¹의 NH₂에 기인한 피크는 NA를 15 wt% 이상 첨가한 핏치에서부터 확실히 나타나기 시작한다.

Table 1에 NA를 첨가제로 이용하여 합성한 핏치들의 원소분석 결과와 *f_a* 값을 나타내었다. *f_a* 값은 아래와 같은 Brown-Ladner method를¹⁰ 이용하여 산출하였다.

$$f_a = \frac{C/H - H_a/x - H_0/y}{C/H}$$

여기서 C는 탄소의 몰%, H는 수소의 몰%, H_a는 방향족환의 α 위치에 있는 수소의 %, H₀는 α 위치

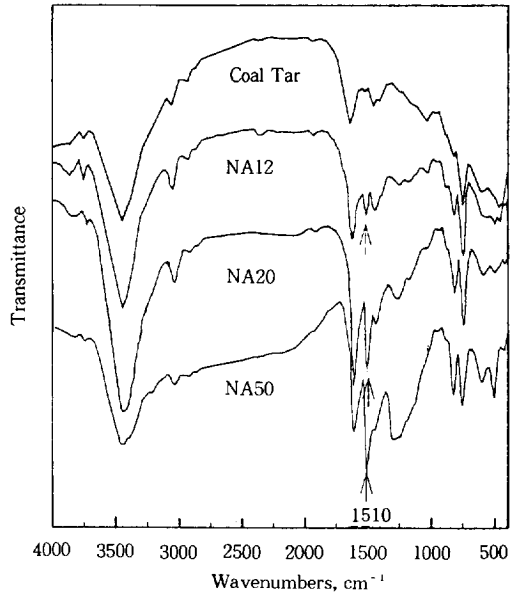


Figure 4. FT-IR spectra of the modified pitches at various NA concentration at 300 °C for 1 h.

Table 1. Elemental Analysis of Pitches Reacted with Nitroaniline

samples	elemental analysis (wt%)				atomic ratio		
	C	H	N	S	H/C	N/C	<i>f_a</i>
NA5	92.38	4.24	1.27	0.49	0.551	0.012	0.940
NA10	91.19	4.11	2.16	0.47	0.541	0.020	0.958
NA12	91.78	4.12	2.24	0.44	0.539	0.021	0.965
NA15	90.97	4.08	2.95	0.42	0.538	0.028	0.984
NA17	90.73	3.92	3.36	0.43	0.519	0.032	0.987
A20	90.09	3.80	4.58	0.41	0.506	0.044	0.990

외의 다른 지방족 수소의 %, x는 방향족 수소에 대한 α 위치의 수소비율, y는 방향족 수소에 대한 α 위치 이외의 수소비율이다.

원소분석의 결과 NA의 첨가량이 증가할수록 H/C가 감소하는 반면 질소 함유량과 *f_a* 값이 증가하는 것을 알 수 있다. NA에 의한 지방족 부분에서의 탈수소 반응은 방향족화도(*f_a*)와 분자량의 증가를 가져오고 NA의 가교반응은 질소 함유량과 아울러 핏치의 분자량을 증가시키는 것으로 생각된다. NA에 의한 핏치의 질소 함유량의 증가는 고기능성 활성탄소 섬유용 전구체 핏치로서 기대되어진다.

탄화 특성. Fig. 5는 핏치의 600 °C 열처리 수율을

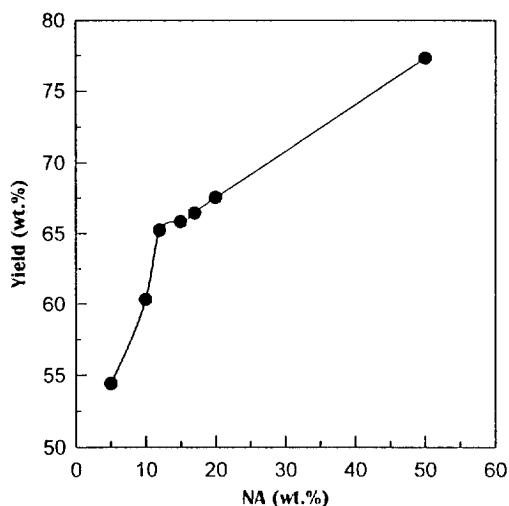


Figure 5. Carbon yield dependence on the concentration of NA at 600 °C for 1 hr.

보여주고 있는데 첨가제의 양이 증가함에 따라 수율이 점차 증가함을 알 수 있는데, 이것을 NA가 중합 반응을 통하여 CT의 분자량을 증가시켰기 때문으로 생각된다. Fig. 6은 핏치를 600 °C 열처리한 코크상태의 광학구조 (optical texture)를 보여주고 있는데 5~12 wt% 까지는 이방성, 15~17 wt%는 모자이크 구조, 20 wt% 이상에서는 등방성 구조를 보여주고

있다. NA의 첨가량이 증가하게 되면 탈수소 반응과 가교화에 의해 상대적으로 핏치의 분자량이 커지고, 큰 분자량을 가진 핏치는 탄화과정 중 분자 이동성이 저하하고, 제한받기 때문에 600 °C 열처리에도 배향이 되지 못하고, 등방성 구조가 유지되는 것으로 생각된다.

Fig. 7에 NA의 첨가량의 변화에 따른 1000 °C에서 탄화시킨 코크스의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. NA의 첨가량이 증가할수록 $d(002)$ 면의 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. Table 2에 600, 1000 °C에서 탄화된 코크스의 X-선 회절 분석 결과로부터 결정구조 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 증가할수록 높은 값을 나타내는데, 결정 구조 역시 분자의 이동성에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Table 3에 1000 °C에서 탄화된 코크스의 원소분석 결과를 나타내었다. 1000 °C의 고온 열처리에도 불구하고 0.75~1.65 wt%의 질소가 다량 잔존하고 있는 것을 알 수 있다. 활성 탄소섬유의 제조온도가 1000 °C 이하라는 것을 감안하면 다량의 질소를 함유한 활성 탄소섬유의 제조가 가능할 것으로 생각된다.

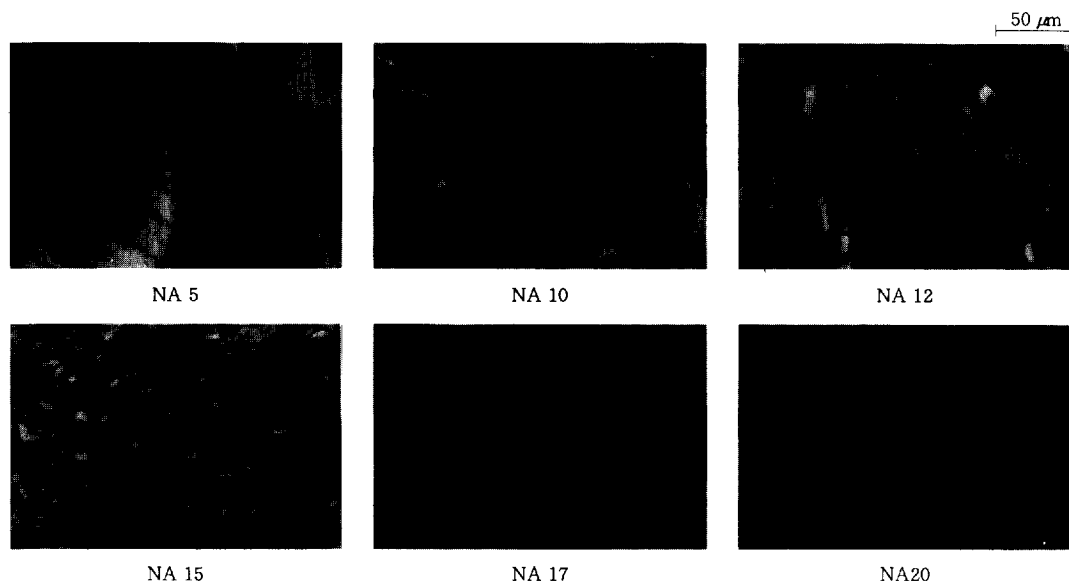


Figure 6. Polarized light micrographs of cokes heat-treated at 600 °C for 1 hr.

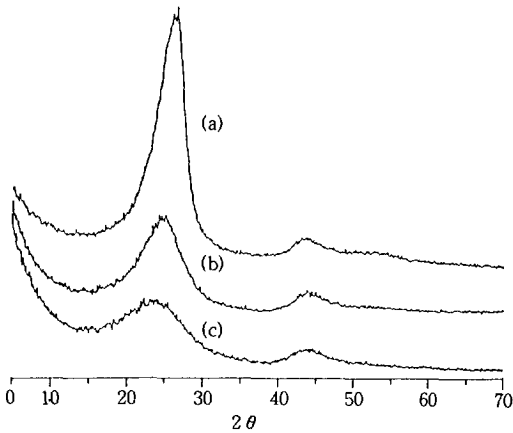


Figure 7. X-ray diffractograms of the carbonized pitches at 1000 °C for 1 hr. (a) NA5, (b)NA 20, and (c) NA 50.

Table 2. X-ray Parameters of Carbonized NA-Modified Pitches Heat-treated at 600 °C and 1000 °C for 1 hr

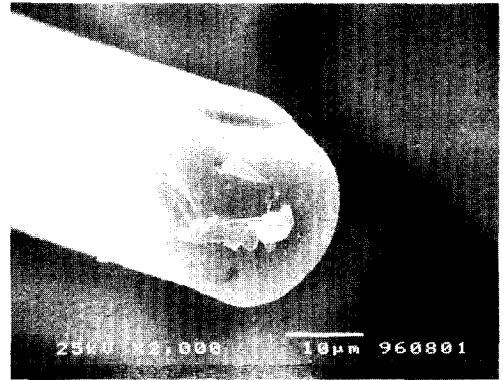
samples	600 °C-HTT		1000°C-HTT	
	* $L_c(002)$ (Å)	$d(002)$ (Å)	* $L_c(002)$ (Å)	$d(002)$ (Å)
NA5	20.4	3.46	21.0	3.51
NA10	20.4	3.45	21.0	3.53
NA12	18.7	3.45	21.1	3.48
NA15	18.7	3.45	21.2	3.48
NA17	18.8	3.45	20.4	3.53
NA20	17.6	3.49	17.3	3.50

* $L_c(002) = (K\lambda) / (\beta \cos \theta)$, $\lambda = 1.5405$ Å, θ = diffraction angle, β = full width of half maximum in radian, K = constant.

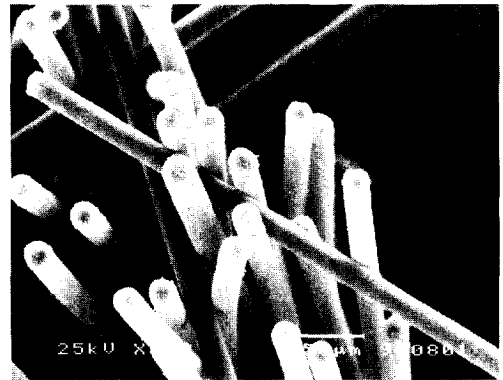
Table 3. Elemental Analysis of Carbonized Pitches at 1000 °C for 1 hr

samples	elemental analysis (wt%)			atomic ratio	
	C	H	N	H/C	N/C
NA5	98.10	0.27	0.75	0.033	0.007
NA10	97.88	0.28	1.1	0.034	0.010
NA12	97.98	0.24	1.16	0.029	0.010
NA15	97.36	0.22	1.51	0.027	0.013
NA17	97.34	0.21	1.65	0.026	0.015
NA20	97.19	0.24	1.64	0.030	0.015

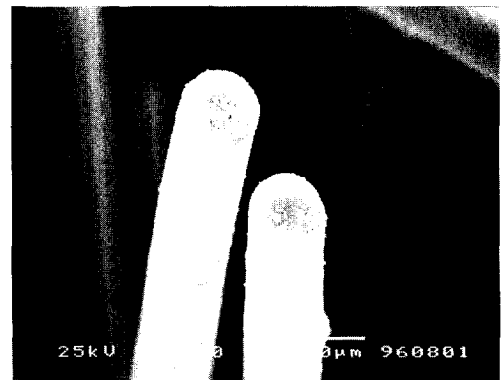
등방성 탄소섬유. Fig. 8은 NA 5 wt% 를 첨가하여 합성한 피치로부터 얻은 안정화 섬유와 이를 1000 °C에서 탄소화한 섬유의 SEM 사진이다. 방사된 섬유의 직경은 약 25 μm이었는데 탄소화과정 중 수축



(a)



(b)



(c)

Figure 8. SEM micrographs of stabilized fibers and carbonized fibers: (a) Stabilized fiber, (b) & (c) carbonized fiber.

한 것을 관찰할 수 있는데 이것은 탄소섬유의 일반적인 특성이다. 안정화 과정에서 피치섬유가 서로 융착

되지 않고 불용화와 탄화가 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다.

결 론

질소 작용기를 함유하고 있는 첨가제를 이용하여 폴타르로부터 간단히 방사 가능한 핏치 전구체를 합성하고, 첨가제가 합성된 핏치 및 탄소의 물성에 미치는 영향에 대해 연구 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NB와 NA를 첨가제로 이용하여 CT로부터 핏치를 간단히 합성함과 동시에 질소 관능기를 도입시킬 수 있었고, 이러한 핏치로부터 등방성 탄소화 섬유를 제조할 수 있었다.

2. NA의 첨가량으로 합성된 핏치의 분자량을 조절함으로써 탄화 과정 중 분자의 유동성을 제어하여 다양한 모폴로지를 가진 탄소화 섬유를 제조할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 한국과학재단 핵심전문 연구비 지원에 의한 결과 (과제번호: 941-1100-013-2)이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Esér, R. G. Jenkins, and F. J. Derbyshire, *Carbon*, **24**, 77 (1986).
2. I. Mochida, K. H. An, and Y. Korai, "Proceedings of 22nd Bienn. Conf. on Carbon", p. 48-49, San Diego, USA, 1995.
3. R. J. Jansen and H. V. Bekkum, *Carbon*, **33**, 1021 (1995).
4. N. Shindo, K. Tai, and Y. Matsumura, *Kemizaru Enjiniaringu*, **1**, 28 (1987).
5. S. Otani and A. Yokoyama, *Bulletin of the Chem. Soc. of Japan*, **42**, 1417 (1969).
6. Y. D. Park, Y. Korai, and I. Mochida, *J. Mater. Science*, **21**, 424 (1986).
7. I. Mochida, E. Nakamura, K. Maeda, and K. Takeshida, *Carbon*, **14**, 123 (1976).
8. T. Maeda, S. M. Zeng, K. Tokumitsu, and I. Mochida, *Carbon*, **31**, 407 (1993).
9. Anonymous, *Bitumen-Teere-Asphalte-Peche*, **14**, 630 (1963).
10. J. K. Brown and W. R. Ladner, *Fuel*, **39**, 87 (1960).