

안정화 조건에 따른 TiO₂ 함유 피치섬유의 물성변화

엄상용, 오종현, 이창호, 박관호, 유승곤*

충남대학교 화학공학과

(skryu@cnu.ac.kr*)

The Properties of TiO₂-containing Pitch Fiber by Stabilization Conditions

Sang Yong Eom, Jong Hyun Oh, Chang Ho Lee, Kwan Ho Park and Seung Kon Ryu*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

(skryu@cnu.ac.kr*)

서론

탄소섬유의 제조과정중 안정화공정은 탄화시 섬유의 형상을 그대로 유지할 수 있도록 가용성의 피치섬유를 불용화 처리하는 단계이며, 탄화과정에서는 안정화섬유로부터 각종 관능기를 해리시켜 인접 탄소끼리 축합 및 중합반응을 유발시키고 비탄소 성분이 이탈되면서 최종적인 탄소화가 이루어진다[1]. Mochida 등[2]은 이미 안정화시 변수가 되는 승온속도, 산화온도 및 유지시간을 적절히 변화하여 안정화에 따른 섬유구조의 변화를 관찰하였으며, Jung 등[3]은 메조페이스 피치섬유의 안정화는 섬유속으로 산소가 침투되고 탄소 및 수소가 탈리되면서 랜덤한 모자이크 조직이 섬유표층으로부터 중심부 쪽으로 발달하는 skin-core 구조를 가지며 진행된다고 하였다.

그러나 지금까지의 연구들이 일반적인 피치섬유의 안정화 및 탄화공정에 대한 것으로, 특정목적에 의해 금속을 함유시킨 탄소섬유 제조[4]시에 대한 연구는 아직 없는 실정이다. 따라서 본 연구는 유기물질의 광촉매 분해를 위한 TiO₂ 함유 탄소섬유 제조시 최적의 안정화 조건을 제시하고자 하는데 목적이 있다. 이를 위해 함유량이 다른 TiO₂ 함유 피치섬유를 제조한 후, 안정화 조건에 따른 섬유의 특성을 관찰하였다.

실험재료 및 방법

Kim 등[5]이 제시한 방법에 따라 납사분해잔사유를 개질하여 얻은 프리커서 피치에, 금속을 첨가하기위해 Ryu 등[6]이 제안한 방법으로 Titanium dioxide(TiO₂, 99.5%)를 혼합한 후 용융방사하였다. 안정화는 피치섬유를 전기로에 넣고 2°C/min의 속도로 안정화온도(250°C, 280°C, 310°C)까지 승온한 후 공기분위기에서 체류시간(0, 0.5, 1, 2, 3hr)을 달리하여 산화하였다. 탄화는 질소분위기에서 10°C/min로 1000°C까지 승온한 후 이 온도에서 30분간 유지시켜 수행하였다. 공정 전후의 무게변화를 측정하여 수율을 계산하였으며, TG 분석(TGA 2050)을 실시하였다. 섬유의 구성원소 변화를 알아보기 위해 원소분석(EA 1110)을 실시하였고, FT-IR 분석(Travel IR)을 통해 안정화시 도입된

관능기를 관찰하였다. TiO₂의 존재를 확인하기 위해 XRD 분석(D/MAX-2200)을 실시하였다.

결과 및 고찰

피치섬유의 안정화시 무게변화를 Fig.1에 나타내었다. 안정화온도별 무게변화는 시간이 경과함에 따라 무게가 증가하였는데, 이는 산화제인 공기중의 산소가 피치섬유에 새로운 관능기를 도입하였기 때문이라 판단된다. 안정화온도가 높을수록 무게변화가 컸으나, 일정시간 이후에는 무게증가폭이 둔화되었다. 이는 안정화시간과 온도가 피치섬유의 무게변화에 영향을 주나, 일정시간 이후에는 산화가 완료되므로 안정화시 적당한 시간과 온도의 설정이 필요하리라 판단된다. TiO₂ 함유량별 무게변화에서도 무게증가가 관찰되었으며, 함유량이 많은 경우 변화의 폭은 작은 경향을 보였다. 이는 TiO₂의 영향으로서, 산소의 침투 및 탄소, 수소의 탈리에 제한을 받아 섬유내 도입되는 관능기가 적으므로 결과적으로 무게증가폭이 작다. 그러나 일정시간 이후에도 꾸준한 무게증가를 보이는 것으로 보아 산화가 완료되지 않고 계속 진행되고 있는 것으로 판단된다. 따라서 TiO₂ 함유 피치섬유의 안정화에는 상대적으로 장시간이 필요하나, 섬유의 기계적 성질과 경제성을 고려하여 적당한 시간을 채택하는 것이 바람직하다.

안정화섬유의 탄화공정 수율을 Fig.2에 도시하였다. 탄화수율은 시간이 경과함에 따라 감소하며, 안정화온도가 높은 경우에 더 낮았다. 즉, 안정화시 도입된 관능기에 의한 무게증가가 클수록 탄화수율은 낮음을 알 수 있는데 이는 도입된 관능기가 탄화시 CO, CO₂, H₂O 등의 형태로 방출되기 때문이다. 이러한 결과는 Lee 등[7]의 연구결과와도 동일한 경향을 보이며, Lee 등의 실험값이 77~82wt%인 것에 비해 본 연구의 결과는 71~82wt%로 다소 차이가 난다. 이는 안정화온도 및 시간의 차이, TiO₂ 함유량 등이 원인이다. TiO₂ 함유량별 탄화수율도 함유량에 관계없이 시간이 경과함에 따라 감소한다. 그러나 앞선 결과와는 다르게 안정화수율이 낮은 경우 즉, TiO₂를 많이 함유한 경우 도입된 관능기가 적기 때문에 탄화수율이 높을 것이라 예상과는 달리 결과는 더 낮았다. 이는 섬유 내부에 있던 TiO₂가 앞선 연구결과[8]에서의 금속과 마찬가지로 활성촉매 역할을 하며 섬유 내부에서부터 표면으로 이동하면서 생긴 무게감소 때문이라 판단된다.

안정화시 산소, 수소의 변화를 안정화온도와 TiO₂ 함유량별로 구분하여 Fig.3에 나타내었다. 산소는 최대 22.3wt%까지 증가한 반면, 수소 2.4wt%까지 감소하였다. 산소의 변화량은 안정화온도가 높을수록 도입되는 산소의 양이 많았으며, TiO₂ 함유량별 성분변화도 함유량이 적을수록 도입되는 산소의 양이 많았다. 마찬가지로, 탈리되는 수소의 양도 안정화온도가 높고 TiO₂ 함유량이 적을수록 수소의 감소량이 많았다.

Fig.4에 도입된 산소량과 탈리된 수소량의 상관관계를 도시하였으며, 도입된 산소원자 1개와 탈리된 수소원자 2개가 비례관계에 있음을 알 수 있다. 즉, 아래 화학식과 같이 산소원자 1개가 피치섬유에 도입되면서 수소원자 2개가 탈리됨을 의미한다.

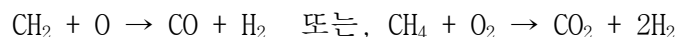


Fig.5에 피치섬유, 안정화섬유의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 피치섬유의 경우

3030 cm^{-1} 에서 방향족 C-H 신축진동과 2920 cm^{-1} 에서 지방족 C-H 신축진동에 의한 흡수띠가 뚜렷이 관찰되는 반면, 안정화섬유는 1700 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} 에서 각각 C=O, C=C, C-O 신축진동에 의한 흡수띠가 관찰되었다. TiO_2 함유 안정화섬유에서도 동일한 흡수띠가 관찰되었으며, 이러한 결과로 보아 안정화공정을 거치면서 탈수소화 반응이 일어나고, 안정화섬유에는 카르보닐기(C=O), 카르복실기(-COOH)가 새로 생성되었음을 알 수 있다.

XRD 분석결과 Fig.6에 보는 바와 같이 TiO_2 함유 피치섬유, 안정화섬유, 탄소섬유 모두 $2\theta=25^\circ$ 부근에서 TiO_2 의 피크를 각각 관찰할 수 있다. 이로써 피치에 혼합한 TiO_2 는 방사, 산화, 탄화의 각 공정을 거치면서 그 형태를 계속 유지함을 알 수 있다.

결론

- (1) 안정화온도가 높고 TiO_2 함유량이 적을수록 산화에 의한 무게증가가 크며, 안정화 정도가 클수록 탄화수율은 낮다.(탄화수율 71~82wt%)
- (2) TiO_2 함유 피치섬유의 경우, 탄화시 TiO_2 가 활성촉매 역할을 하므로 안정화 정도와는 별개로 함유량이 많을수록 탄화수율이 낮다.
- (3) 안정화시 산소원자 1개의 도입과 수소원자 2개의 탈리반응이 동시에 일어나며, 산소는 카르보닐기(C=O), 카르복실기(-COOH)의 형태로 도입된다.

참고문헌

1. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M. and Rebouillat, S., "Carbon Fibers", 3rd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1-83(1998).
2. Mochida, I., Toshima, H., Korai, Y. and Hino, T., *J. of materials science*, **24**, 389-394(1989).
3. Jung, D.H., Lee, Y.S. and Rhee, B.S., *HWAHAK KONGHAK*, **29**(1), 89-96(1991).
4. Ryu, S.K., Kim, S.Y., Gallego, N. and Edie, D.D., *Carbon*, **37**(10), 1619-1625(1999).
5. Kim, M.C., Eom, S.Y., Ryu, S.K. and Edie, D.D., *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(6), 745-750(2005).
6. Ryu, S.K., Eom, S.Y., Yim, K.S. and Edie, D.D., *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(3), 288-295(2004).
7. Lee, J.K., In, S.J., Lee, D.W., Rhee, B.S. and Ryu, S.K., *HWAHAK KONGHAK*, **28**(6), 669-675(1990).
8. Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A., *Carbon*, **33**(8), 1085-1090(1995).

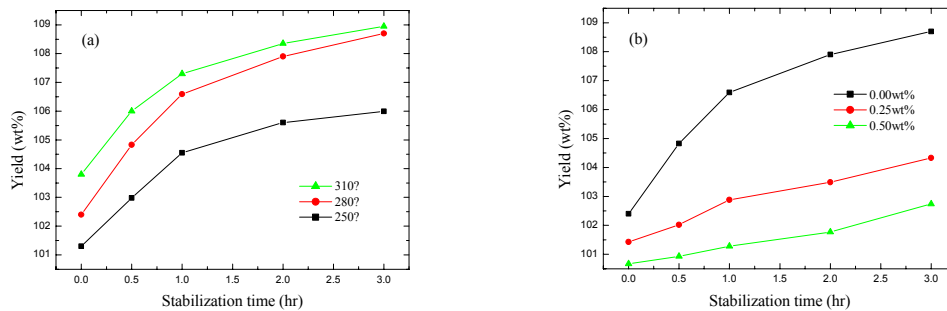


Fig. 1. Yields of stabilized fibers with respect to (a) stabilization temperature and (b) TiO_2 content.

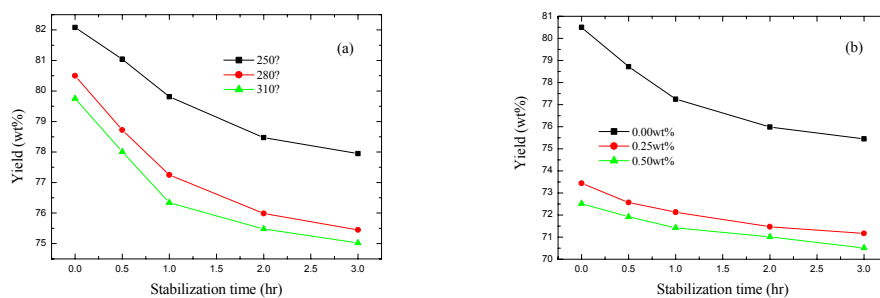


Fig. 2. Yields of carbonized fibers with respect to (a) stabilization temperature and (b) TiO₂ content.

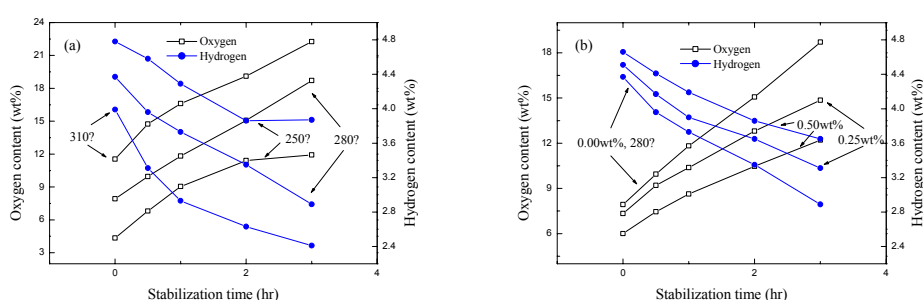


Fig. 3. The content of oxygen and hydrogen with respect to (a) stabilization temperature and (b) TiO₂ content.

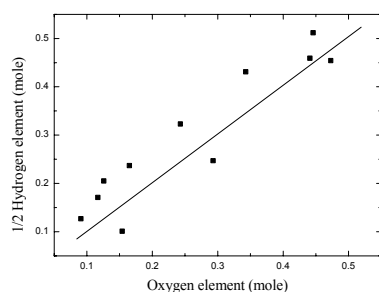


Fig. 4. Relationship between the permeated oxygen and 1/2 released hydrogen.

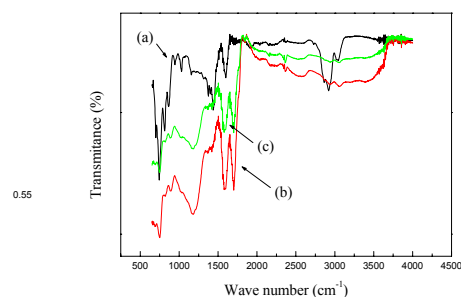


Fig. 5. FT-IR spectrum of (a) pitch fiber, (b) stabilized fiber and (c) 0.5wt% TiO₂-containing stabilized fiber.

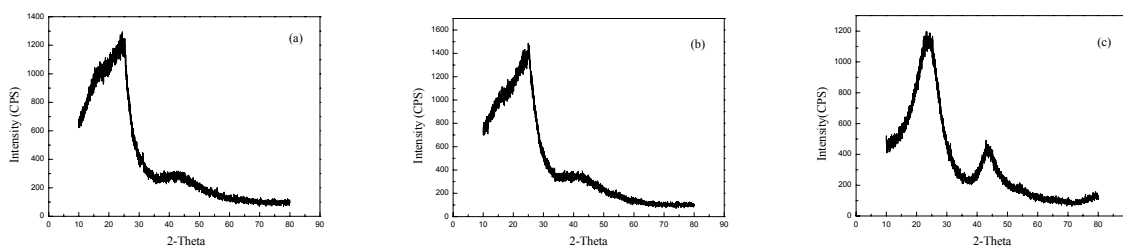


Fig. 6. XRD curves of (a) TiO₂-containing pitch fiber, (b) stabilized fiber and (c) carbonized fiber.