

질산증기 또는 공기로 산화된 등방성 핏치섬유의 탄화

이진기 · 인세진 · 이보성 · 유승곤

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 2월 8일 접수, 1991년 5월 20일 채택)

Carbonization of Isotropic Pitch Fiber Oxidized with Nitric Acid Vapor or Hot Air

Jin-Ki Lee, Se-Jin In, Bo-Sung Rhee and Seung-Kon Ryu

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea
(Received 8 February 1991; accepted 20 May 1991)

요 약

등방성 핏치 섬유가 질산증기 혹은 뜨거운 공기로 각각 산화되었다. 핏치섬유의 최적 산화 및 탄화조건들을 얻기 위하여 이 산화섬유를 탄화하는 동안 가열속도를 달리하면서 탄화의 특성과 결과적으로 생성된 탄소섬유의 기계적 물성을 조사하였다. 두 가지 다른 방법으로 산화된 섬유들은 각각 다른 기능기들을 함유하고 있어서 탄화하는 동안 아주 다른 중량감소곡선을 보여 주었다. 질산증기로 산화한 핏치섬유의 산화온도와 산화시간은 공기 산화에 비하여 훨씬 낮아지고 단축되지만 최적 탄화조건을 유지하면 탄소섬유의 기계적 물성에는 변함이 없었다.

Abstract—Isotropic pitch fiber was oxidized with nitric acid vapor and hot air respectively. Carbonization characteristics and mechanical properties of these fibers were investigated by changing the heating rate of carbonization to get the optimum oxidation and carbonization conditions of pitch fibers. Two types of oxidized fibers show quite different weight loss curves during carbonization because of different functional groups. Nitric acid vapor could reduce and shorten the oxidation temperature and time of pitch fibers comparing to hot air without lessening the mechanical properties of carbon fibers.

1. 서 론

핏치섬유의 화학적 구조는 한정된 분자크기의 판상 방향족 탄화수소로 구성되어 있기 때문에 핏치섬유와 공기 중의 산소 사이의 반응성은 상당히 낮다. 따라서 핏치계 탄소섬유 제조시 공기산화법은 비교적 고온인 180°C 이상의 온도가 요구되며, 최종 산화온도 까지의 승온시 열용융을 피하기 위하여 0.5-5°C/min의 속도로 처리해야 함으로 산화(또는 안정화) 공정에서 장시간이 소요된다[1]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구자

들은 핏치의 화학적 구조를 바탕으로 반응성이 큰 새로운 산화제인 질산증기를 사용하여 핏치섬유를 안정화한 결과 더 낮은 온도에서, 단시간내에 안정화가 달성되었음을 발표한 바 있다[2].

공기산화법으로 산소함유기들이 형성되면서 열경화성 핏치로 전환된 산화섬유는 탄화공정에서 이들 속에 도입된 각종 관능기들의 결합해리에너지 크기에 따라 각기 다른 온도에서 해리되면서 인접 탄소끼리 축합 및 중합반응을 유발시키고, 비탄소성분의 이탈과 더불어 층상 또는 3차원적 결합 구조를 형성함으로써 최종적인

탄소화가 이루어진다[3]. 이 때 동반되는 이탈반응으로는 탈산소화반응과 탈수소화반응이 주로 일어나는데, 산소함유기들의 탈산소화반응은 600°C 이하에서 이루어지며, CO, CO₂ 및 H₂O를 주로 생성하고, 이 온도 이상에서 일어나는 탈수소화반응은 H₂와 CH₄ 등의 형태로 기체화하여 방출하는 것으로 발표되고 있다[4-6].

이와 같은 공기로 산화된 피치섬유들에 대한 탄화특성 연구는 많이 수행되었으나, 질산중기산화법으로 산화된 피치섬유에 대한 탄화특성 연구는 아직 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 질산중기로 산화된 석유계 등방성피치섬유의 탄화특성을 알아보고, 1000°C까지 탄화된 섬유의 기계적 성질을 바탕으로 산화 조건 및 탄화시 승온속도를 선정하고, 이 결과들을 공기로 산화한 경우와 비교 검토하고자 한다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 방법

본 실험에서는 납사분해잔사유(naphtha cracking bottom oil)를 개질하여 방사한 등방성피치섬유를 실험재료로 사용하였고, 질산중기와 공기를 각각 산화제로 사용하였다.

산화조건 및 탄화시 승온속도 선정을 위한 실험에서, 질산중기산화는 85°C에서 질소유속은 0내지 5.80 l/min/g of pitch fiber까지 변화시키면서 5내지 30분 동안 반응시켰다. 공기산화는 2°C/min의 승온속도로 270°C내지 290°C까지 승온 후 각각의 온도에서 120분까지 30분 간격으로 유지시켜 반응시켰다. 이들 산화섬유들은 모두 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 탄화시킨 후 각 탄화된 섬유들의 인장강도를 측정하였다. 이 결과로부터 탄화시 승온속도의 영향을 알아보기 위한 산화조건을 선정하였다. 즉, 질산중기로 산화된 섬유는 질소를 2.90 l/min/g of pitch fiber로 흘려보내면서 7, 10 그리고 13분간 각각 반응시킨 NII-7, NII-10 그리고 NII-13 섬유를 사용하였고, 공기로 산화된 섬유는 280°C에서 30, 60 그리고 90분간 각각 반응시킨 A280-30, A280-60 그리고 A280-90 섬유를 사용하였다. 이들 각각의 산화섬유들은 질소분위기하에서 3-100°C/min의 승온속도로 1000°C까지 승온 후 30분간 유지시켜 탄화하였다.

탄화특성 실험에 사용한 산화섬유는 탄화후 인장강도가 가장 높게 나타난 산화섬유를 택하여 사용하였다. 즉, 질산중기로 산화된 섬유 중에서는 NII-13 섬유를, 공기 중에서 산화된 섬유 중에서는 A280-60 섬유를 사용하였다. 탄화특성 실험은 모두 질소분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 최고 1000°C까지 행하였다.

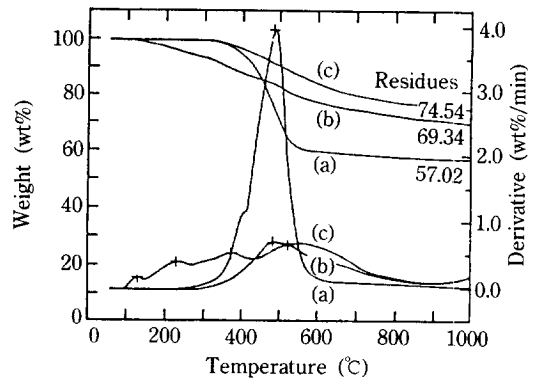


Fig. 1. TGA and DTG curves for raw (a), NII-13 (b) and A280-60 (c) pitch fibers during carbonization under N₂ at 10°C/min.

2-2. 분석

불활성분위기하에서 고온 열처리시 열분해로 인한 중량 변화거동을 살펴보기 위하여 TGA(V1, 1F Dupont 9900)로 분석하였으며, 분석조건은 시료량 10.0 mg, N₂ 유속 50 ml/min, 그리고 승온속도 10내지 100°C/min로 1000°C까지 상승시켰다.

산화섬유의 탄화온도별 구성원소변화는 원소분석기(YANACO CHN CORDER MT-3)로 분석하였으며, 이때 산소에 대한 함량은 전체에서 다른 원소들의 함량을 뺀 나머지 값으로 나타내었다.

탄화온도에 따른 산화섬유의 관능기변화는 FT-IR(PERKIN ELMER MODEL 1750) 분석을 함으로써 확인하였다. 시료는 KBr 정제법으로 200:1의 비율로 혼합하였다.

불활성분위기하에서 1000°C까지 탄화된 섬유들은 INSTRON사의 측정장치(INSTRON 4302)를 사용하여 단섬유인장 측정방법(monofilament tensile testing method)[7]으로 인장강도 및 인장탄성율을 측정하였다. 이때 시편의 길이는 25 mm로 하였고, 측정시 인장속도는 2 mm/min, chart 속도는 200 mm/min였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산화섬유의 탄화특성

Fig. 1에는 산화하지 않은 등방성피치섬유(Raw)와 질산중기(NII-13) 및 공기(A280-60) 중에서 산화된 피치섬유들을 불활성분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 탄화할 때 발생하는 섬유의 무게변화 및 이의 미분곡선을 탄화온도에 대하여 나타내었다.

산화하지 않은 피치섬유는 250°C 부근에서 무게감소가 시작되며, 350°C에서 550°C 사이에는 급격한 변화가

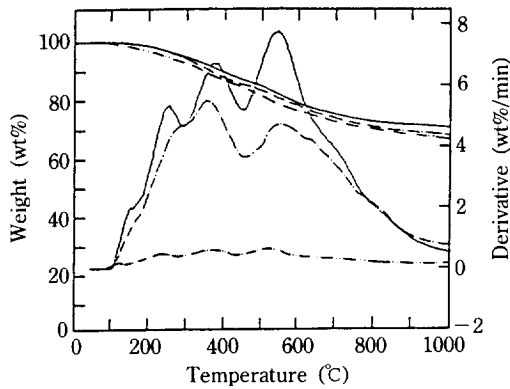


Fig. 2. TGA and DTG curves for NII-13 fiber during carbonization with heating rates of (—); 100°C/min, (---); 75°C/min, (-·-·-); 10°C/min.

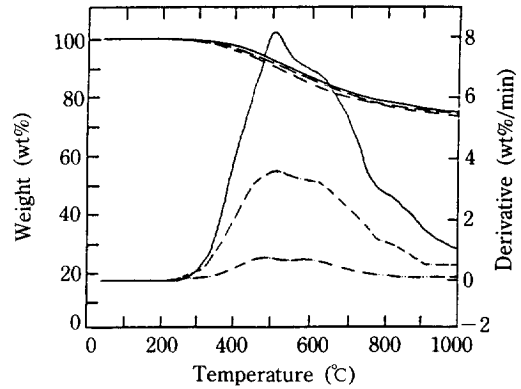


Fig. 3. TGA and DTG curves for A280-60 fiber during carbonization with heating rates of (—); 100°C/min, (---); 75°C/min, (-·-·-); 10°C/min.

생기고, 550°C 이후에는 무게변화가 거의 없으며, 1000°C까지 탄화하였을 때는 약 57 wt%의 수율이 얻어졌다. 공기 중에서 산화된 A280-60 섬유는 300°C 부근에서 무게감소가 시작되며, 350내지 700°C 사이에서 활발한 변화를 보이다가 700°C 이후에는 서서히 감소하는 추세를 보이고 있다. 반면에 질산중기로 산화된 NII-13 섬유는 Raw와 A280-60 섬유에 비하여 아주 낮은 100°C 정도에서 무게감소가 시작되어 700°C 부근까지는 단계별 무게감소가 이루어지다가 그후 서서히 감소하는 경향을 보여주고 있다. NII-13 섬유는 산화시 생성된 니트로기(Fig. 6 참조)로 인해 약간의 흡습성을 띠며, 100°C 부근에서 발생한 무게감소는 흡습되어 있던 자유수분의 증발로 인해 생긴 것으로 생각된다.

이처럼 세 가지 섬유들의 무게변화 거동이 서로 다른 것은 이들 섬유들의 화학적 구조상의 차이로 기인된 것이다. 즉, 여러 가지 화합물의 혼합체인 원로핏치섬유는 산화공정을 거치지 않은 상태이기 때문에 고분자화나 가교결합 등이 이루어지지 않았고, 열가소성을 그대로 지니고 있다. 따라서 높은 온도로 가열시 비점이 보다 낮은 성분들은 쉽게 휘발되므로 급격한 무게감소가 이루어지고, 그로 인해 수율도 낮게 나타났다. 반면에 안정화된 섬유들은 고분자화나 가교결합 등의 조직을 지니고, 열경화성의 성질을 띠므로 높은 온도로 가열해도 쉽게 휘발되지 않고 단지 관능기의 종류에 따라 이들의 결합해리에너지 이상이 주어지면 결합이 끊어져 방출되면서 라디칼이나 이온이 형성되어 이웃 탄소끼리 결합을 유도하므로 무게변화율이 작고 서서히 탄소화가 이루어지며, 따라서 탄화수율도 원로핏치에 비하여 높은 것으로 생각된다. 또한 안정화된 섬유라 할지라도 NII-13 섬유는 열처리시 단계별 분해가 이루어지는 반면에

A280-60 섬유는 일단계적 분해 양상을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 안정화시 도입된 관능기의 종류가 다르기 때문이다.

Fig. 2와 3에는 탄화시 승온속도를 달리했을 때 NII-13 섬유와 A280-60 섬유의 TGA와 DTG 결과를 탄화 온도에 대하여 나타내었다. Fig. 2에 나타난 NII-13 섬유의 경우 승온속도가 빠를수록 단계별 무게감소 경향이 뚜렷이 나타나고 있으며, 1000°C까지 탄화하였을 때 수율은 약간씩 높았다. Fig. 3에 나타난 A280-60 섬유의 경우도 승온속도가 빠를수록 무게감소속도는 크게 나타나며, 100°C에서의 수율도 약간씩 높아짐을 알 수 있다. 이처럼 승온속도가 빠를 때 수율이 높은 것은 1000°C까지 승온하는데 소요되는 시간이 짧기 때문에 기체화 가능성분이 아직 존재하거나, 관능기를 포함한 비탄소성분의 해리와 더불어 형성된 탄소원자의 라디칼이나 이온이 이웃 탄소원자와 재결합하는데 필요한 에너지를 원활하게 공급해 줌으로써 탄소성분의 손실을 적게 한 것으로 생각된다.

Fig. 4와 5에는 질소분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 탄화할 때 각 온도별 산화섬유의 조성변화를 나타내었다. Fig. 4에 나타난 NII-13 섬유의 구성원소변화를 살펴보면, 350°C 이하에서는 N과 O 성분이 주로 이탈되며, 350내지 500°C 사이에서는 O, C 및 H 성분이, 그리고 500°C 이상에서는 C와 H 성분의 감소가 주로 발생되고 있다. 이와 같은 NII-13 섬유의 3단계적 구성원소변화는 앞서의 TGA 곡선에서 나타난 경향과 일치하고 있다. 반면에 Fig. 5에 나타난 A280-60 섬유의 구성원소변화는 300내지 500°C 사이에서 산화섬유를 구성하고 있는 모든 성분(C, H와 O)의 감소가 함께 발생하나 특히 H와 O 성분의 이탈이 현저하고, 500°C 이상에서는 C와 H 성

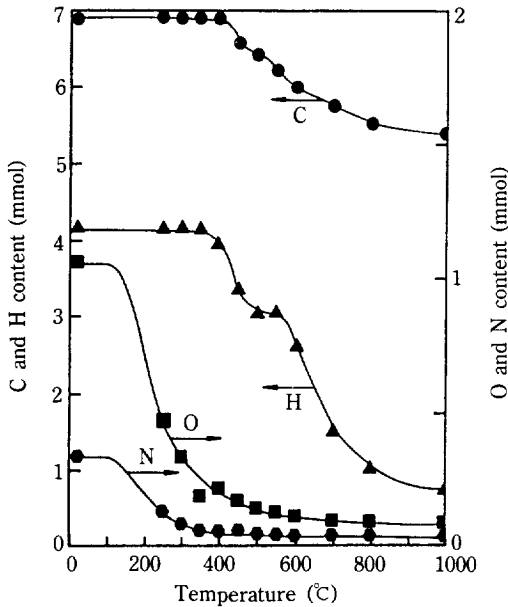


Fig. 4. Changes of elements in NII-13 pitch fiber with carbonization temperature.

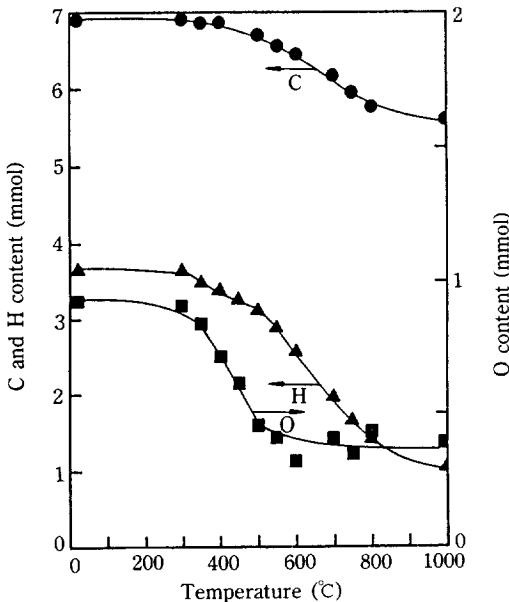


Fig. 5. Changes of elements in A280-60 pitch fiber with temperature.

분의 이탈이 활발하다.

Fig. 6과 7에는 두 산화섬유의 탄화온도별 관능기 변화를 나타내었다. NII-13 섬유의 관능기 변화는 Fig. 6에 나타내었는 바, 300°C까지 열처리하였을 때 니트로기의 특성 피크들(1520, 1330 cm⁻¹)이 아주 미약하게 나타

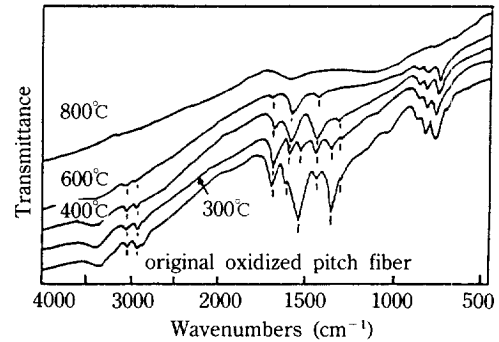


Fig. 6. FT-IR spectra of NII-13 fiber after carbonization at various temperature.

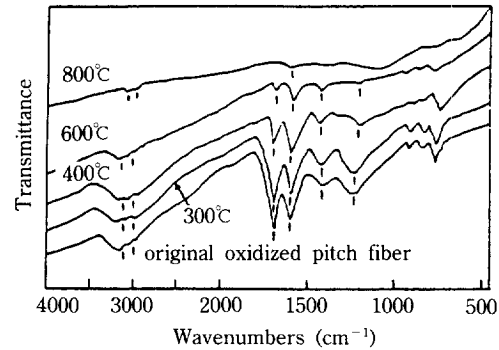


Fig. 7. FT-IR spectra of A280-60 fiber after carbonization at various temperature.

났고, 400°C까지 열처리하였을 때는 나타나지 않았다. 카르복실기의 특성 피크들(3400, 1700, 1270 cm⁻¹)은 400°C 열처리 후 약해지기 시작하여 600°C까지 열처리하였을 때는 아주 미약하였다. 또한 수소와 알킬사슬의 특성 피크들(3030, 2920 및 1450 cm⁻¹)은 600°C 탄화 이후 현저히 감소하였다. Fig. 7에는 A280-60 섬유의 온도별 관능기 변화를 나타내었는 바, 300°C까지 열처리하였을 때는 관능기의 변화가 없으나, 400°C 열처리 후 카르복실기 및 카르보닐기 특성피크들(3200, 1700, 1250 cm⁻¹)이 감소하기 시작하여 600°C 이후에는 수소 및 알킬기의 특성피크들도 함께 감소하고 있음을 나타낸다.

이와 같은 관능기별 이탈현상은 이들 관능기의 결합 해리에너지(bonding dissociation energy) 차이로 기인된 것이다. 大谷杉郎와 眞田雄三[5]에 의하면 방향족환에 결합된 니트로기의 C-N 결합해리에너지는 62 kcal/mole 이고, 방향족환에 결합된 수소의 C-H 결합해리에너지는 104 kcal/mole이며, 카르복실기, 카르보닐기 및 알킬사슬의 경우는 C-N과 C-H의 사이에 해당하는 결합해리에너지가 소요되는 것으로 밝히고 있다. 이 자료와 본

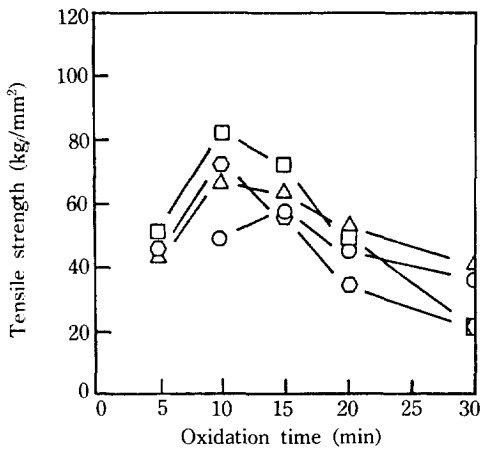


Fig. 8. Tensile strength for carbonized fiber after oxidation with nitric acid vapor.
 Flow rate of carrier gas(l/min/g) during oxidation:
 ○; 0, △; 1.45, □; 2.9, ○; 5.8
 Carbonization up to 1000°C with a heating rate of 10°C/min.

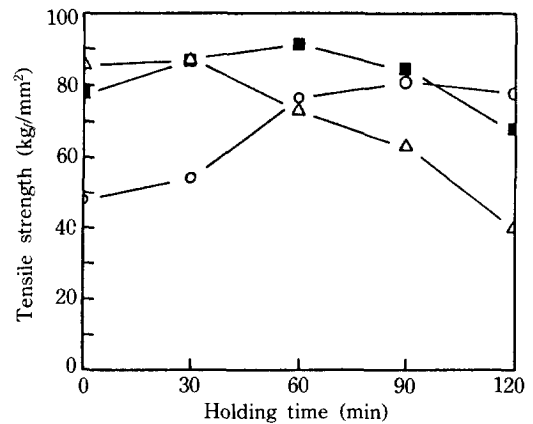


Fig. 9. Tensile strength for carbonized fibers after oxidation in hot air.
 Final oxidation temp.(°C): ○; 270, ■; 280, △; 290,
 with a heating rate of 2°C/min.
 Carbonization to 1000°C with a heating rate of 10
 °C/min.

실험결과로부터 NII-13과 A280-60 산화섬유들은 니트로기<카르보닐기, 카르복실기, 알킬기>수소의 순으로 높은 온도에서 해리되면서 점차 탄소체구조를 형성, 성장시켜 감을 알 수 있다.

이상의 TGA, 원소분석, FT-IR 분석결과 질산증기로 산화한 핏치섬유(NII-13)와 공기 중에서 산화한 핏치섬유(A280-60)의 탄화특성은 서로 현저히 차이를 알 수 있는 바, 카르복실기와 카르보닐기의 특성 관능기를 가지고 있는 A280-60 섬유는 300°C 이후 열분해가 시작되어 약 700-800°C까지 구성성분인 C, H 및 O 성분이 점차적으로 이탈됨으로서 점진적인 탄소체구조를 형성해 가는 것을 알 수 있다. 이런 결과는 여러 논문[3, 4]의 결과와 일치하고 있다. 반면에 니트로기와 카르복실기가 도입되면서 열경화성핏치로 전환된 NII-13 섬유의 탄화특성은 A280-60 섬유보다 낮은 온도에서 열분해가 시작되어 700-800°C까지 진행될 때 점진적인 열분해가 아닌 삼단계에 걸친 단계별 탄화가 이루어진다. 350°C 이하에서는 N과 O로 이루어진 니트로기가, 350-550°C 사이에서는 C, O 및 H로 구성된 카르복실기의 분해가 주로 발생하고, 550°C 이후에는 알킬사슬 및 방향족탄소에 결합된 수소의 분해로 인해 C와 H 원소의 감소가 현저하였다.

이로부터 산화섬유들의 탄화시 열분해거동은 산화제의 종류에 따른 핏치섬유내에 도입된 관능기의 종류와 각 관능기의 생성자유에너지에 크게 의존함을 알 수 있다.

3-2. 탄화섬유의 기계적 물성

탄소섬유 제조시 최적의 산화조건을 선정하는데는 기계적 물성이 우수한 탄소섬유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 제조비용을 최소화 할 수 있는 조건이어야 한다.

본 실험에서는 질산증기 또는 공기 중에서 산화한 등방성핏치섬유의 탄화특성 뿐만 아니라, 기계적 물성이 가장 우수한 탄소섬유를 제조하는데 적합한 산화조건을 찾고, 또한 탄화시간의 단축을 위한 실험으로서 승온 속도에 따른 탄소섬유의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아 보고자 하였다.

Fig. 8과 9에는 일차적인 산화조건을 선정하기 위해 모두 10°C/min의 속도로 1000°C까지 승온 후 30분간 유지시켰을 때 얻어진 탄소섬유의 인장 강도를 산화조건별로 도시하였다. 질산증기로 산화 후 탄화한 섬유들의 산화시간 및 운반기체 유속별 인장강도를 Fig. 8에 나타내었는 바, 운반기체 유속이 일정할 경우 대체로 시간은 10내지 15분 동안 산화한 경우가 높은 인장강도값을 나타내었으며, 운반기체 유속에 대하여는 2.90 l/min/g of pitch fiber의 속도로 통과시키면서 산화한 경우가 높은 값을 나타내었다. 또한 운반기체를 사용하지 않은 경우는 사용한 경우에 비하여 낮은 인장강도값을 나타내었으며, 특히 5분 산화 후 탄화하였을 때는 섬유들 간에 융착이 일어나 단섬유측정방법으로 인장강도를 측정할 수 없었다. 이처럼 운반기체를 사용한 경우가 그렇지 않은 경우보다 결과로 얻어진 섬유의 인장강도 값이 크게 나타난 것은 산화시 운반기체를 사용함으로써 산화제와 핏치섬유들간의 접촉을 원활하게 해줌으로서

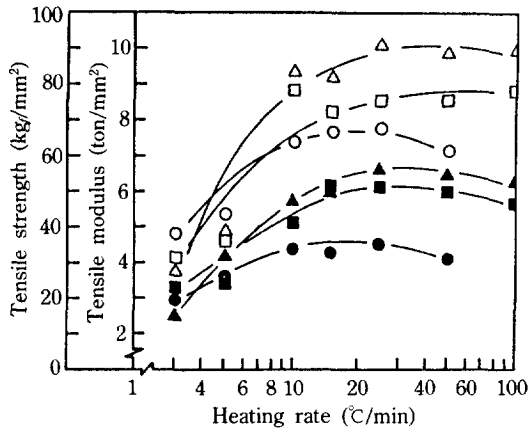


Fig. 10. Tensile strength and modulus of carbonized fibers with the various heating rates.

▲; NII-13, ■; NII-10, ○; NII-7
Blank notations; tensile strength
Black notations; tensile modulus

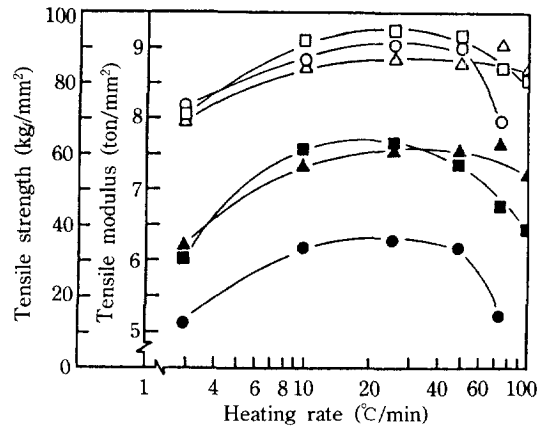


Fig. 11. Tensile strength and modulus of carbonized fibers with the various heating rates.

▲; A280-90, ■; A280-60, ○; A280-30
Blank notations; tensile strength
Black notations; tensile modulus

효과적인 안정화, 즉 섬유를 구성하는 분자들의 고분자화 및 가교화가 보다 균일하게 이루어졌기 때문이다. 운반기체를 사용하면서 5분간 산화 후 탄화한 섬유들은 인접한 섬유들과 융착되는 현상은 거의 없었으나, 섬유의 형상이 타원형으로 변형되었다[2]. 이러한 현상은 산화제의 섬유내 확산정도가 미흡하여 섬유 중앙 부근에 미산화된 열가소성 피트가 차지하는 부분이 많음으로 인해 탄화시 내부에서 용융되었기 때문이며, 이렇게 용융되면서 탄소체가 형성되는 경우 인장강도에는 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 한편, 20분 이상 산화하였을 때는 과산화현상으로 탄화시 섬유의 축방향으로 갈라지는 것을 관찰할 수 있었다[2]. 이로 인해 탄화된 섬유의 인장강도가 아주 낮아진 것으로 생각된다.

Fig. 9에는 공기 중에서 2°C/min의 속도로 270, 280 그리고 290°C까지 각각 승온 후 각 온도에서 최대 120분까지 유지시켜 산화시킨 피치섬유를 질소분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 승온 후 30분간 유지시켜 탄화시킨 후 측정된 인장강도를 산화시 각 최종산화온도별 유지시간에 대하여 도시하였다. 각 최종산화온도별 최고 강도치를 나타내는 유지시간은 온도가 낮을수록 더 길어지는 경향을 나타내고 있는 바, 이는 온도가 높을수록 산화반응이 빨리 이루어짐을 의미한다. 또한 280°C를 정점으로 이 온도보다 높거나 낮으면 과산화 및 미산화 현상이 도출되므로서 인장강도에 불리한 영향을 주는 것으로 생각된다.

이상의 Fig. 8과 9의 결과로부터 질산증기 산화시는 운반기체 유속을 2.90 l/min/g of pitch fiber으로 통과 시키면서 10분 전후의 산화시간을, 공기산화시는 280

°C에서 60분을 전후하여 산화시키는 것이 최종 얻어진 탄소섬유의 기계적 물성이 좋음을 알 수 있다.

Fig. 10과 11에는 위의 결과를 바탕으로 탄화시의 승온속도가 기계적 성질에 미치는 영향을 도시하였다. Fig. 10은 85°C, 질산증기분위기하에서 운반기체를 2.90 l/min/g pitch fiber의 유속으로 흘려보내면서 7, 10 그리고 13분간 산화한 섬유들을 각 승온속도별로 1000°C까지 탄화 후 이들의 기계적 물성을 측정된 결과이다. 승온속도가 10°C/min 미만일 때는 산화시간이 짧을수록 인장강도 및 인장탄성율이 높았으나, 이 속도 이상에서는 산화시간이 길수록 높았다. 이로부터 섬유가 완전히 산화될수록 탄화시 더 빠르게 승온하는 것이 기계적 성질이 우수한 탄소체를 형성하는데 유리함을 알 수 있으나, 50°C/min 이상이 되면 오히려 나쁜 영향을 주는 것으로 나타났다.

또한 Fig. 11에 나타낸 공기 중에서 2°C/min의 승온속도로 280°C까지 승온 후 30, 60 그리고 90분간 산화 후 탄화한 섬유들에 있어서는 60분 산화한 섬유가 다른 섬유들에 비해 승온속도가 빠를수록 더 높은 인장강도 값을 나타내었으나, 인장탄성율에 있어서 50°C/min 이상에서는 90분 산화한 섬유가 60분 산화한 것 보다 더 큰 값을 나타내었다.

Fig. 10과 11로부터 두 방법으로 산화된 피치섬유의 탄화시의 승온속도는 25내지 50°C/min일 때가 탄화된 섬유의 기계적 성질에 좋음을 알 수 있는 바, 탄화온도가 상승됨에 따라 비탄소성분의 이탈과 더불어 인접 탄소분자들간에 축합 및 중합반응이 진행될 때 빠른 승온으로 인접 탄소분자간의 반응에 필요로 하는 에너지를

효과적으로 공급하게 되어 기계적 성질이 우수한 탄소체의 구조를 형성하였기 때문으로 생각된다. 따라서 탄화시 승온속도는 모두 25내지 50°C/min의 속도가 적당하며, 두 방법으로 제조된 탄소섬유의 기계적 성질은 서로 큰 차이가 없는 것으로 보아 질산증기산화법은 효과적인 핏치섬유의 산화 방법임을 알 수 있다. 또한, 산화정도는 제조된 탄소섬유의 기계적 물성에 직접적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며, 탄화조건 설정에도 큰 변수로 작용함을 알 수 있다.

4. 결 론

질산증기 또는 공기 중에서 산화한 석유계 등방성 핏치섬유의 탄화특성 및 기계적 성질에 대한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

탄화시 공기 중에서 산화한 핏치섬유는 300°C내지 700°C 사이에서 점진적인 탄화반응이 진행되는 반면에, 질산증기로 산화한 핏치섬유는 약 150°C내지 700°C 사이에서 3단계에 걸쳐 단계별 탄화가 이루어졌는 바, 이는 산화시 도입된 관능기의 종류와 이들의 결합해리에너지가 달랐기 때문이다.

질산증기산화법은 공기산화법에 비하여 산화온도 강하 및 산화시간을 단축하였음에도 불구하고 제조된 탄소섬유의 기계적 성질에는 큰 차이가 없는 것으로 보아 핏치계탄소섬유 제조시 효과적인 산화방법임을 알 수 있

었다.

석유계 등방성탄소섬유를 제조하는데 있어서 가장 유효한 산화조건은 최종 탄소섬유의 기계적 물성을 바탕으로 할 때 질산증기산화 조건은 운반기체유속 2.90 l/min/g of pitch fiber, 온도 85°C 그리고 산화시간은 13분일 때이며, 공기산화조건은 2°C/min의 속도로 280°C까지 승온 후 60분간 유지하는 것이다. 또한 탄화시 승온속도는 모두 25내지 50°C/min일 때가 가장 좋았다.

REFERENCES

1. Otani, S., Okuda, K. and Matsuda, H. S.: "Carbon Fiber", Kindai Henshu Ltd., Tokyo, 134(1983).
2. Lee, J. K., In, S. J., Lee, D. W., Rhee, B. S. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**(6), 669(1990).
3. 大谷杉郎, 眞田雄三: "炭素化学の基礎", オーム社, 東京, 19(1980).
4. Kasuh, T. and Marsh, H.: Proceedings, Int. Conf. on Carbon, New Castle upon Tyne, UK, 452(1989).
5. Suzuki, T. and Hamaguchi, M.: Proceedings, 19th Biennial Conf. on Carbon, Penn. State University, USA, 166(1989).
6. 大谷杉郎, 木村眞: "炭素纖維", 近代編集社, 東京, 15(1972).
7. ASTM-D-3379, (1982).