

論文

탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료용 핏치의 개질

오세민* · 박양덕* · 윤병일**

Modifications of Pitch as Matrix Precursors of Carbon/Carbon Composites

Seh-Min Oh*, Yang-Duk Park* and Byung-Il Yoon**

ABSTRACT

Coal tar pitches were modified by sulfur-addition or air-blowing methods in order to use as matrix precursors of carbon/carbon composites, and the variations of components and properties of the modified pitches were investigated. The effects of the methods on the modification of pitch were also discussed compared with nitrogen-blowing method.

The softening points and coke yields of the modified pitches were increased with increasing the amount of sulfur added or air blown. The sulfur-added pitches showed a high thermal stability on carbonization due to their high QI contents, whereas the air-blown ones lost their weight again above 500°C, resulting in lower coke yields than those of sulfur-added ones.

Both of the sulfur-addition and air-blowing methods increased large molecular-size components as a result of dehydrogenation and polymerization/condensation reactions of pitch molecules induced by sulfur and oxygen, respectively, while the nitrogen-blowing method led to the cutoff of the volatiles of small molecular-size.

초 록

탄소/탄소 복합재료의 매트릭스 원료로 사용하기 위하여 쿨타르 핏치를 유황첨가법 및 공기취입법에 의하여 개질하고, 개질된 핏치의 성분 및 특성의 변화를 연구하였다. 또한 이 두 방법을 질소취입법과 비교하여 고찰하였다.

원료핏치를 열처리할때 유황의 첨가량 또는 공기의 취입량이 증가할수록 핏치의 연화점과 탄화수율이 증가하며, 유황을 첨가한 핏치는 QI 성분이 크게 증가하여 탄화시 고온에서도 비교적 안정하였지만, 공기를 취입한 핏치는 QI 성분보다는 TI-QS성분(β -resin)이 주로 증가함으로써 고온에서 불안정하여 500°C 이상에서 다시 질량감소가 일어남으로써 최종 탄화수율이 유황을 첨가한 경우보다 더 낮았다.

유황첨가 또는 공기취입에 의해 개질된 핏치는 각각 유황과 산소에 의한 탈수소화 및 중축합 반응의 결과로서 저용해도의 고분자량 성분이 많이 형성된 반면에, 질소취입의 경우에는 고분자량 성분의 형성보다는 주로 저비점·저분자량의 휘발성분이 제거됨으로써 개질이 이루어졌다.

* 산업과학기술연구소 유기재료연구분야

** 국방과학연구소

1. 서 론

탄소/탄소 복합재는 비강도가 높고 특히 고온에서의 기계적 특성이 우수하며, 높은 내열충격성 및 낮은 열팽창성과 함께 우수한 마모 및 마찰특성을 갖기 때문에, 항공기의 브레이크, 로켓 노즐, 재돌입 비행체의 열차폐재 등 우주항공용 소재로서 각광을 받고 있으며, 제조기술의 발전에 따라 생체친화성과 화학적 불활성 등의 특성을 이용한 생체재료 및 일반산업용 소재로의 응용확대가 기대되고 있다[1].

탄소/탄소 복합재의 제조방법은 액상함침법과 기상함침법으로 크게 나뉘어 지며[2], 두 방법 중 한 가지 방법 단독으로 또는 혼합하여 이용된다. 이 중 액상함침법은 매트릭스 원료에 따라 다시 에폭시, 페놀, 퓨란 수지 등 열경화성 수지를 사용하는 방법과 열가소성인 핏치를 사용하는 방법으로 구분된다. 열경화성 수지가 고상 탄화과정을 거치는데 반하여 핏치는 액상 탄화과정을 거치므로, 탄화후 방향족 분자의 배향성이 증가하여 열전도성이 더 우수하고 수축에 따른 균열 발생이 적은 잇점이 있어[3], 최근에는 핏치를 이용한 제조방법이 많이 이용되고 있다.

핏치의 탄화수율은 일반적으로 50% 미만이기 때문에 탄화 후에 복합재 내부에 기공이 많이 생기게 되므로, 탄소/탄소 복합재의 치밀화를 위하여 핏치의 함침 및 탄화를 여러번 반복하게 된다[4]. 그러나 함침/탄화 과정의 반복횟수가 증가하면 치밀화가 가능하지만 그만큼 전체 공정이 길어지는 단점이 있다. 따라서 공정을 단축하기 위해서는 매트릭스 원료로 사용하는 핏치의 탄화수율이 높아야 하며, 동시에 함침 효율을 높이기 위해서는 용융점도가 낮아야 한다. 최근에는 탄화수율이 80% 이상인 메조페이즈 핏치를 매트릭스 원료로서 이용하려는 연구가 많이 있다[5~7]. 그러나 메조페이즈 핏치는 용융점도가 높아서 함침/탄화를 반복하는 방법은 사용하기 어렵고, 가열 압축기 등을 이용하여 단 한번에 전체 공정을 끝내야 하므로 탄소/탄소 복합재의 치밀화에는 한계가 있다.

따라서 용융 점도를 낮게 유지하면서 탄화수율이 높은 핏치를 제조하기 위해서는 핏치가 지닌 광학적

등방성을 그대로 유지시키면서 중축합도를 증가시켜 줄 수 있는 개질방법을 적용하여야 한다.

일반적으로 석유계 중질유 또는 콜타르 핏치로부터 목적에 맞는 핏치로 개질하는데 사용되어 온 방법은 여러가지가 있으며, 유황(Sulfur) 첨가법[8,9], 공기취입법[10], 질소취입법[11] 및 감압증류법[12] 등이 대표적이다. 유황은 주로 탄소/탄소 복합재의 매트릭스 미세구조를 모자이크 조직으로 변환시킴으로써 복합재의 기계적 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있으나, 유황의 첨가에 따른 핏치의 성분과 특성의 변화에 대하여는 아직 자세한 연구결과가 없다. 또한 핏치의 열처리 중에 공기를 취입하는 방법은 주로 범용 탄소섬유의 원료를 제조하기 위해 사용되어 왔기 때문에, 탄소/탄소 복합재료의 매트릭스 원료로서의 용도로 검토하기 위해서는 공기취입에 따른 핏치의 성분변화에 대해 더 많은 연구가 필요하다. 한편 질소취입법과 감압증류법은 주로 고성능 탄소섬유의 원료인 메조페이즈 핏치를 제조하기 위하여 이용되고 있다.

본 연구에서는 탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료용 핏치를 제조하는데 이용가능한 개질방법 중 유황첨가법과 공기취입법을 이용하여 핏치를 개질하고 각 개질조건에 따른 핏치의 성분과 특성의 변화를 관찰하고, 이들을 질소취입법과 비교하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

Table 1은 실험에 사용한 원료인 콜타르 핏치의 특성을 나타내는데, 연화점은 111℃이고 1차 퀴놀린 불용분(Primary QI)은 대부분 핏치의 제조과정에서 포함된 카본 블랙인데, 복합재 제조과정에서 별 문제를 야기하지 않음을 확인하였기 때문에 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2-1. 핏치의 개질방법

유황첨가 열처리에서는 원료핏치 10 g을 100 Tyler mesh 이하의 크기로 분쇄하고 유황분말을 5~10% 혼합한 뒤, 내경이 32 mm이고 높이가 250 mm인 Pyrex 유리 튜브 반응관에 넣고, 질소를 0.5ℓ /

Table 1. Some properties of original coal tar pitch

Softening [*] point (°C)	Toluene insolubles (%)	Quinoline insolubles (%)	Ash content (%)	Sulfur content (%)	Coking ^{**} yield (%)	H/C ^{***} ratio
111	29.1	8.3	0.12	0.39	27.9	0.571

* measured by ring & ball method

** measured at 1000°C by TGA

*** Atomic ratio

min의 유량으로 흘려주어 불활성 분위기를 유지하여 주면서 5°C/min의 승온속도로 가열하여 250~310°C의 온도에서 일정시간 유지한 뒤 냉각하였다.

공기취입 및 질소취입 열처리에서는 원료핏치 10 g을 100 Tyler메쉬 이하의 크기로 분쇄하고 유황첨가 열처리에서 사용한 것과 같은 Pyrex 유리 튜브 반응관에 넣고, 5°C/min의 승온속도로 가열하여 250~310°C의 온도에서 일정시간 유지하였는데, 이때 공기 또는 질소를 용융핏치 내부로 삽입된 외경이 1/4"인 Stainless steel 튜브를 통하여 각각 10~40ml/min·g 및 50~75ml/min·g의 유량으로 취입하였는데, 반응관이 작아서 교반을 하지 않아도 취입된 가스가 반응관 내부의 핏치를 활발히 유동시켜 서로 균일하게 접촉됨을 확인하였다.

2-2. 핏치의 분석

핏치의 연화점은 ASTM E28에 의한 Ring & ball method를 이용하여 측정하였으며, 매질로서는 글리세린을 사용하였다.

탄화수소는 열분석기(Stanton Redcroft, STA 1500)를 이용한 열중량분석(TGA)으로 측정하였다. 핏치분말 약 10 mg을 Crucible에 넣고 헬륨 가스를 흘려주면서 10°C/min의 승온속도로 가열하여 600°C에서 1시간 유지시키면서 핏치의 중량변화를 측정하였고, 경우에 따라서는 1000°C까지 측정하였다.

핏치의 조성변화를 분석하기 위하여 용매추출에 의한 용해도 측정을 하였다. 용매로서는 톨루엔(Toluene)과 퀴놀린(Quinoline)을 사용하였는데, 톨루엔의 경우에는 Soxhlet 추출법을 이용하여 8시간 이상 추출하여 측정하였고, 퀴놀린의 경우에는 ASTM D2318에 따라 측정하였다.

원소분석은 ASTM D3176에 따라 핏치 중의 C,

H, N, O 및 S 등에 대해 원소분석기(Heraeus, Elemental Analyzer CHN-O-RAPID)를 이용하여 분석하였다.

개질핏치 중 일부분에 대해서는 분자량분포를 측정하였는데, 핏치의 퀴놀린 가용분에 대해서 겔-투과 크로마토그래피(Waters, 150-C GPC)를 이용하여 분석하였으며, 컬럼은 내경이 8 mm이고 길이가 250 mm인 Shodex사의 AQ 802/S 및 803/S를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유황첨가 열처리

Fig.1은 유황을 0~10% 첨가하여 270°C에서 1시간 열처리하여 개질한 핏치의 연화점의 변화를 보여준다. 유황을 첨가하지 않은 경우 연화점이 107°C로서 원료핏치의 111°C보다 약간 낮게 측정되

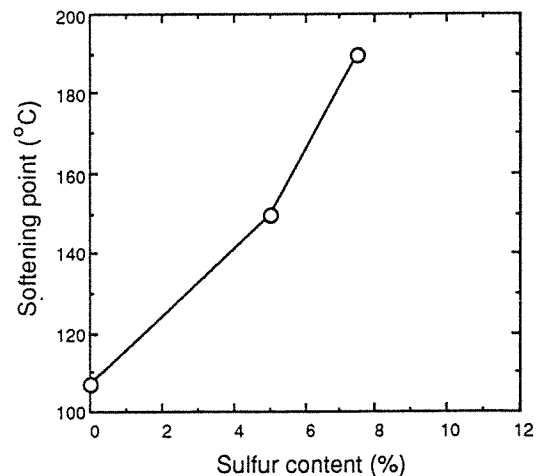


Fig. 1. The softening points of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various contents of sulfur added.

었는데, 이는 측정오차라 생각된다. 유황의 첨가량이 증가할수록 연화점이 현저하게 증가하여, 5%에서 150°C였고 7.5%에서 185°C였으며, 10% 첨가했을때는 연화점이 너무 높아서 Ring & ball method로는 측정할 수 없었다.

Fig. 2는 유황 첨가량에 대한 H/C비와 유황 잔류량의 변화를 보여준다. 유황이 첨가되지 않은 경우에는 H/C비가 0.565이었으나 10% 첨가한 경우에는 0.498로 크게 감소하여 콜타르 핏치로부터 제조된 메조페이즈 핏치의 경우[13]와 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 이와 같이 유황의 첨가량이 증가할수록 핏치의 H/C비가 감소하는 사실은 핏치의 중축합 반응이 유황에 의한 탈수소화 과정을 거쳐 일어남을 시사한다. 한편 유황잔류량도 유황첨가량에 따라 증가하는데, 첨가량(S_{add})에 대한 잔류량(S_{res})의 비율 F_s 는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$F_s = (S_{res} - S_0) / S_{add} \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 S_0 는 원료핏치의 유황함유량으로서 Table 1로부터 0.39%이다. 유황 첨가량이 5%와 7.5%일때는 F_s 가 약 0.3인데 반하여 10% 첨가하였을 때는 약 0.4로서 더 높은 값을 나타내었다. 첨가된 유황이 핏치분자의 탈수소화과정에 참여하였다면 H_2S 기체 등으로 제거되어야 하므로, 위 사실로부터 첨가된 유황 중 일부는 반응에 참여하지 않고 그대로 남아 있음을 알 수 있다. 반응온도에 따른 유황의 잔류량을 알아보기 위해 유황을 5% 첨가하고 반응온도를 290°C 및 310°C로 증가시킨 결과 F_s 가 각각 0.26 및 0.22로 감소하였다. 따라서 잔류된 유황도 이후의 탄화과정에서 대부분 핏치의 중축합 반응에 참여할 것으로 생각된다.

Fig. 3은 600°C까지의 열중량분석 결과를 보여준다. 온도증가에 따른 질량감소 곡선을 살펴보면, 유황의 첨가량이 증가할수록 질량감소가 시작되는 온도가 증가하고 최종 탄화수율도 증가하는 경향을 나타내고 있다.

열중량분석으로 측정된 최종 탄화수율을 유황의 첨가량에 대하여 나타내면 Fig. 4와 같다. 측정온도가 600°C에 도달하였을 때의 수율과 이 온도에서 1 시간동안 유지한 후의 수율 모두 유황첨가량에

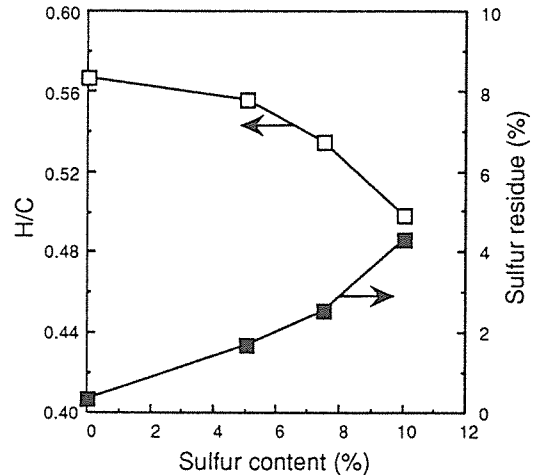


Fig. 2. H/C atomic ratios and amounts of sulfur residue of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various contents of sulfur added.

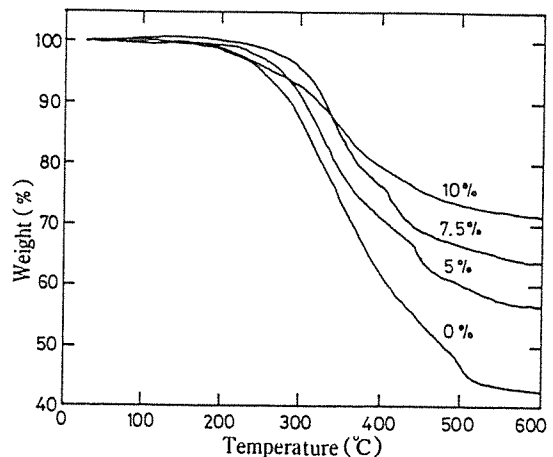


Fig. 3. Weight changes of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various contents of sulfur added.

비례하여 증가하였으며, 1시간 유지하는 동안의 질량감소분은 7~8%로서 거의 일정하였다.

Fig. 5는 유황첨가량에 대한 용해도의 변화를 보여준다. 유황첨가량이 증가할수록 톨루엔 가용분(TS)이 감소하고 퀴놀린 불용분(QI)이 증가함을 알 수 있는데, 이는 유황이 첨가됨으로써 핏치분자의 중축합 반응을 유도하여 고분자량 성분이 많이 형

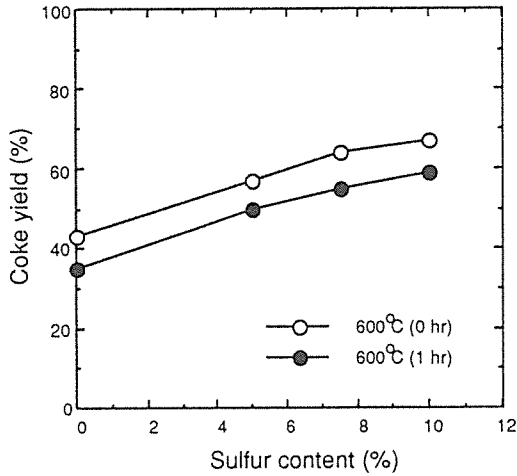


Fig. 4. Coke yields of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various contents of sulfur added.

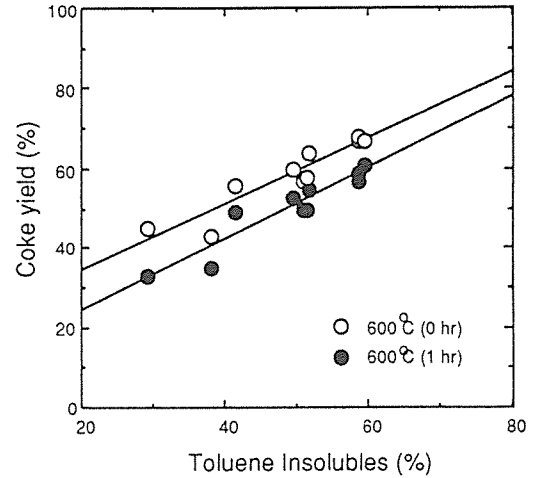


Fig. 6. Plots of coke yields vs. toluene insolubles of pitches modified by sulfur-addition method at various conditions.

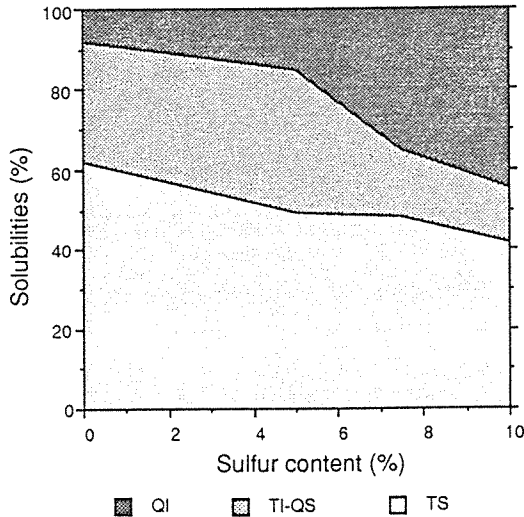


Fig. 5. Solubilities of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various contents of sulfur added.

성되었음을 의미한다.

Fig. 6은 여러 조건에서 유황을 첨가하여 개질한 핏치의 탄화수율을 톨루엔 불용분(TI)의 함량에 대해 나타난 것인데, 열분석온도가 600°C에 도달한 시점에서의 탄화수율 Y_{600} 은 TI의 함량 X_{TI} 에 대해 대체로 다음 식과 같은 직선적인 관계를 보여주고

있다.

$$Y_{600} = 0.82 X_{TI} + 0.18 \quad \dots\dots\dots (2)$$

따라서 QI성분과 QS-TI성분(β -resin)을 합한 TI성분의 600°C까지의 평균 탄화수율은 82%가 된다.

3-2. 공기취입 열처리

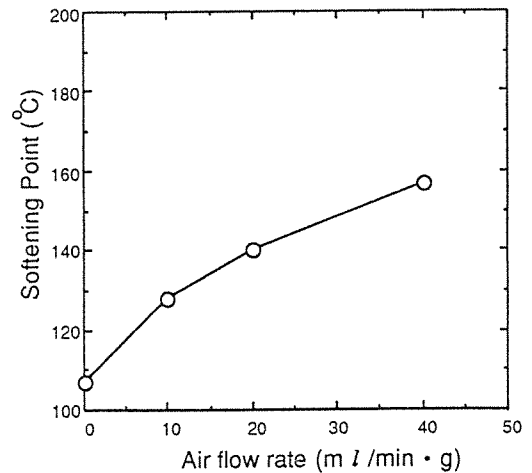
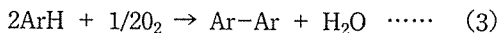


Fig. 7. The softening points of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various flow rate of air blown.

Fig. 7은 원료 핏치에 공기를 불어넣어 주면서 270°C에서 1시간 열처리하였을때, 공기의 취입유량에 따른 핏치의 연화점의 변화를 나타낸다. 공기의 유량이 증가함에 따라 연화점이 계속 증가하여 40 ml/min·g의 유량일때는 157°C까지 증가하였다.

개질핏치에 대한 원소분석의 결과로부터 구한 H/C비와 O/C비를 Fig. 8에 나타내었는데, 공기의 취입유량에 따라 H/C가 감소하고 O/C는 증가하고 있다. 핏치의 산화는 핏치분자 내에 산소에 의한 Peroxy족 또는 Peroxy형의 Radical을 도입하여 이들을 중심으로 중합반응이 일어난다고 알려져 있으며, 결국 공기에 의한 약한 산화반응은 반응물 내에 산소를 별로 도입하지 않고도 중합반응을 일으킬 수 있다[10]. 따라서 이 반응에서 산소치환이 첫단계로 일어나기는 하지만, 산소의 주된 역할은 다음과 같은 형태의 탈수소화 중합이다.



여기서 Ar은 방향족 고리를 나타낸다. 따라서 반응생성물은 고분자화되어 불용성분이 증가하게 된다. 그런데 식(3)에 따르면 공기산화의 결과로 반응생성물 내의 산소함량은 높아지지 않는다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 8에서와 같이 공기산화의

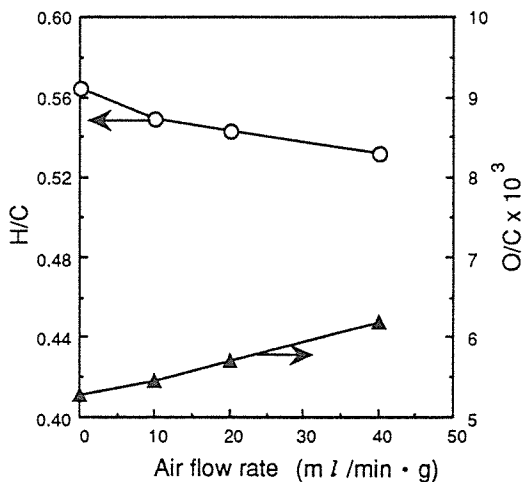


Fig. 8. Relationship between H/C and O/C atomic ratios of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various flow rate of air blown.

결과로서 생성물, 즉 개질핏치 내의 산소함량이 증가하고 있다. 이는 산소원자가 방향족 분자간이 아닌 분자의 측쇄에 도입된 결과라고 생각된다.

Fig. 9에서 600°C까지의 열중량분석 결과를 보면 공기를 불어넣지 않은 핏치는 약 200°C부터 질량감소가 시작되고 있으나, 공기의 취입유량이 증가할수록 질량감소 시작점이 고온부로 증가하여 40 ml/min·g의 유량일때는 250°C까지 증가하였다. 또한 600°C에 도달하였을 때의 탄화수율도 공기를 불어넣지 않은 경우에는 43%로 낮았으나, 40 ml/min·g의 유량일때는 60%로 증가하였다.

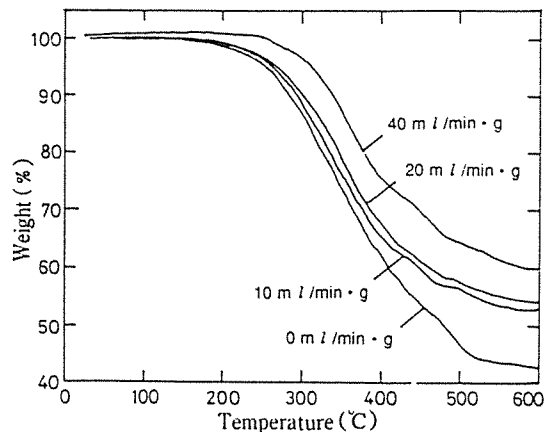


Fig. 9. Weight changes of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various flow rate of air blown.

Fig. 10에 공기 취입유량에 대한 핏치의 탄화수율을 나타내었는데, 600°C에서 1시간 유지하는 동안의 질량감소분이 공기를 불어넣어 주지 않은 경우에는 8%에 불과하였으나, 공기를 불어넣어 준 경우에는 14~18%로 크게 증가하였다.

공기취입량에 따른 핏치의 용해도를 Fig. 11에 나타내었는데, 유량이 증가하여도 QI의 함량은 큰 변화가 없으며, TI의 함량이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 앞의 Fig. 10에서 본 바와 같이 개질된 핏치가 고온에서 유지하는 동안에 급격히 질량이 감소하는 이유는 공기취입 열처리에 의한 핏치의 중축합반응이 고온에서도 안정한 QI함량의 증가보다는 불안정한 TI-QS 함량의 증가를 주로

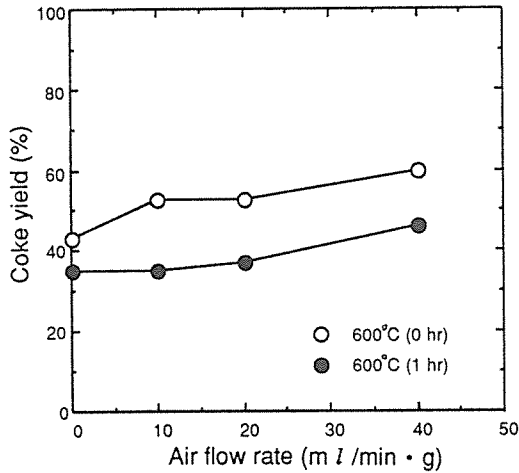


Fig. 10. Coke yields of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various flow rate of air blown.

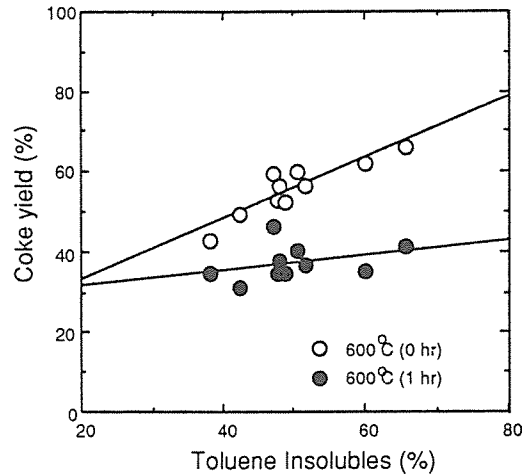


Fig. 12. Plots of coke yields vs. toluene insolubles of pitches modified by air-blowing method at various conditions.

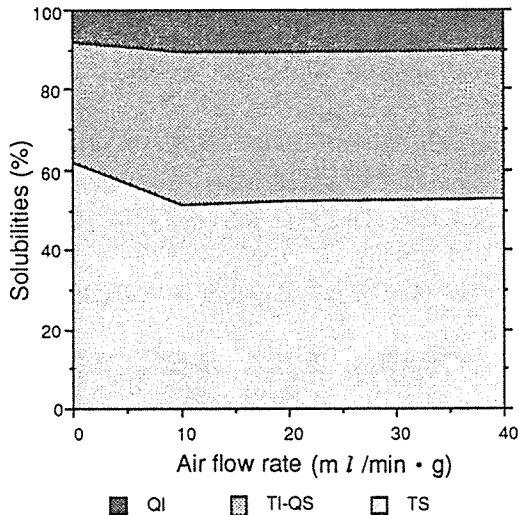


Fig. 11. Solubilities of pitches modified by heat treatment at 270°C for an hour with various flow rate of air blown.

일으키기 때문이라고 생각된다.

Fig. 12는 여러가지 조건에서 공기취입 열처리한 개질핏치 각각의 탄화수율을 TI의 함량에 대해 나타낸 것이다. 600°C에 도달할 때까지의 탄화수율은 TI의 함량에 비례하여 증가하고 있으며, 다음과 같은 관계를 나타낸다.

$$Y_{600} = 0.75 X_{TI} + 0.18 \quad \dots\dots\dots (4)$$

따라서 TI성분의 탄화수율이 약 75%로서, 유황 첨가 열처리에 의해 개질된 핏치에 대해 식(2)로부터 얻어진 값보다는 약간 낮지만 대체로 비슷한 경향을 보여주고 있다. 그러나 600°C에서 1시간 유지한 후의 탄화수율은 TI의 함량에 관계없이 거의 일정하였다. 이 중에서 TI함량이 65.6%로 가장 높게 나온 핏치의 경우에도 600°C에서의 탄화수율이 66.4%였으나 1시간 유지후의 수율은 41.5%에 불과하여 약 25%의 질량감소가 추가로 일어났는데, 이와 같은 차이는 QI함량이 23.3%로 크게 증가하지 않은데 기인한다.

3-3. 핏치 개질방법의 비교

핏치의 개질방법은 모두 열처리과정을 거쳐 이루어 지므로 열적 효과를 동일하게 하기 위하여, 원료핏치를 310°C에서 1시간 열처리하면서 각각 유황, 공기 및 질소의 첨가량 또는 취입량을 조절하여 연화점이 170±1°C인 핏치로 개질하였다.

Table 2는 세가지 방법으로 개질된 핏치의 특성을 원료핏치(CTP)와 함께 나타내고 있으며, 각각 S-170은 유황첨가법, A-169는 공기취입법, 그리고 N-169는 질소취입법에 의해 개질된 핏치를 나타내며, 숫자는 연화점을 표시한다. N-169의 경우 개질 열처리 후의 수율이 70%로서 비교적 낮은데,

Table 2. Some properties and components of original coal tar pitch and modified ones.

Sample	Pitch yield (%)	Softening point (°C)	Elemental analysis (%)					Cooking yield (%)	H/C ratio (%)
			C	H	N	O	S		
CTP	—	111	92.2	4.39	1.30	0.40	0.43	27.9	0.571
S-170	90	170	92.5	4.05	1.22	0.36	1.57	51.5	0.526
A-169	85	169	92.6	4.10	1.19	0.77	0.40	33.9	0.532
N-169	70	169	92.8	4.12	1.21	0.30	0.42	43.5	0.532

* measured by ring & ball method

** measured at 1000°C by TGA

*** Atomic ratio

이는 질소가 핏치중의 휘발성분을 적극적으로 제거 하였음을 나타낸다. 원소분석의 결과를 보면, S-170과 A-169가 각각 유황과 산소의 함량이 많이 증가하였는데, 이는 각 원소의 화학적 첨가물로서의 역할을 뜻하며, 반면에 N-169는 질소의 함량이 다른 핏치와 거의 비슷한 정도로 포함되어 있는 것으로 보아 질소는 화학적 작용은 하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 13은 각 핏치에 대한 1000°C까지의 열중량 분석 결과를 보여주는데, 개질한 핏치 모두 원료 핏치보다 높은 탄화수율을 나타내고 있다. 그러나 개질핏치가 거의 같은 연화점을 가짐에도 불구하고 개질방법에 따라 질량감소 거동과 최종 탄화수율은 큰 차이를 보여주고 있다. 약 500°C까지는 질량감소가 시작되는 온도구역이 약간씩 차이가 나기는 하지만, 질량감소 거동에 있어서 뚜렷한 차이는 없다. 그러나 S-170은 500°C 이상에서 비교적 질량

감소 속도가 느려서 최종 수율이 51.5% 인데 반하여, A-169는 600°C 부근에서부터 다시 급격한 질량감소가 일어나서 최종수율은 33.9%에 불과하였다.

Fig. 14는 각 핏치의 톨루엔 및 퀴놀린에 대한 용해도를 원료핏치에 대해 환산하여 나타낸 것이다. 이중 휘발분(Volatiles)은 개질 도중에 휘발하여 배출된 함량으로 Table 2의 핏치수율과 관련된다. S-170과 A-169는 TI함량이 약 50%로서 비슷한 값을 가지고 CTP에 비하여 20% 증가하였는데, TI 성분 중 QI 성분은 S-170이 A-169보다 더 많았다. N-169는 QI함량이 CTP에 비해 전혀 증가하지 않았고, CTP의 TS성분중 많은 부분이 휘발되고 일부가 TI-QS성분으로 바뀐 것을 알 수 있다.

핏치의 GPC곡선을 Fig. 15에 나타내었는데, 여

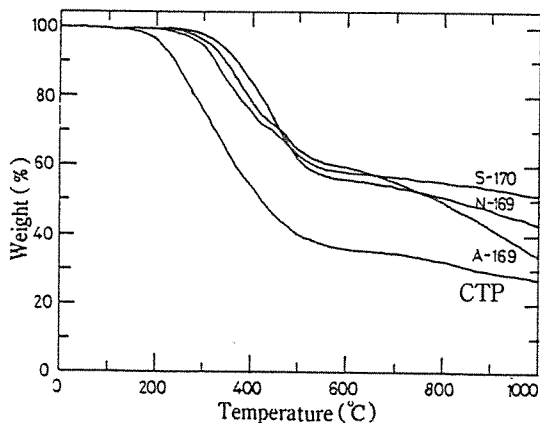


Fig. 13. Weight changes of original coal tar pitch and modified pitches.

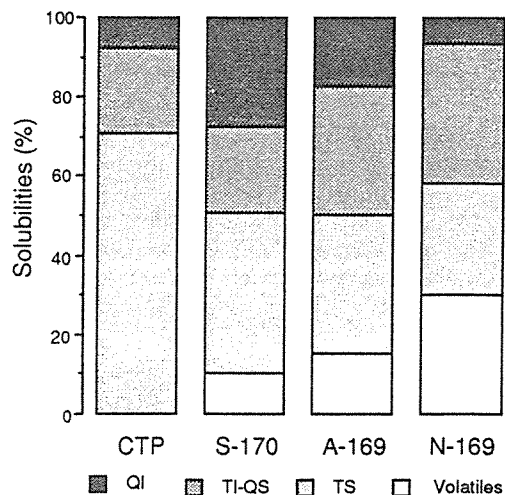


Fig. 14. Solubilities of original coal tar pitch and modified pitches.

기서 각 곡선에서 공통적으로 머무른 시간이 약 20 분에서 감소 Peak이 나타나는데 이것은 용매나 분석시료에 흡수된 수분때문이라고 생각된다. 각 곡선을 비교하면 개질 결과 형성된 분자량 분포는 용해도분석 결과와 잘 일치하고 있다. 질소취입의 결과(N-169) 최종 용리 Peak 즉 저분자량 성분이 많이 감소하였으며, 반면에 화학적 첨가물로서 유황이나 산소가 도입된 경우(S-170 및 A-169)는 중축합 반응에 의해 고분자량 성분(머무른 시간이 짧은 부분의 Peak)을 크게 증가시켰으며, 이는 S-170의 경우에 더 현저하게 나타났다.

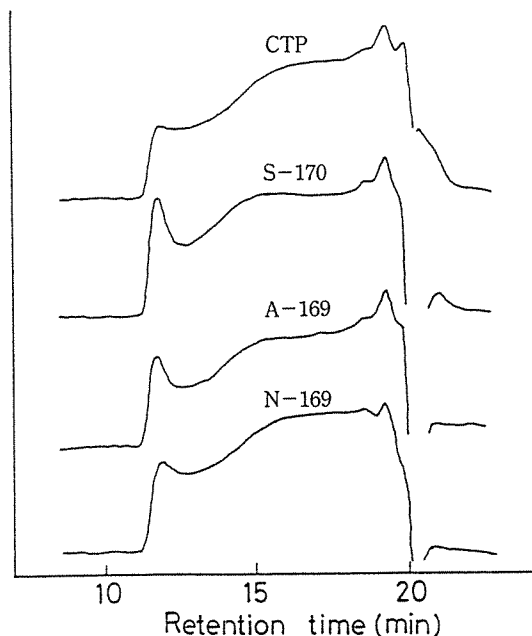


Fig. 15. Gel permeation chromatograms in quinoline for original coal tar pitch and modified pitches.

핏치의 개질방법에 따라서 개질된 핏치의 연화점이 비슷하더라도 그 성분이나 탄화거동에 있어서는 큰 차이가 나타났다. 유황첨가나 공기취입에 의해 개질된 핏치는 각각 유황과 산소에 의한 탈수소화 및 중축합 반응의 결과로써 저용해도의 고분자량 성분이 많이 형성된 반면에, 질소취입의 경우에는 핏치가 고분자량 성분의 형성보다는 주로 저비점·저분자량의 휘발성분이 제거됨으로써 개질이 이

루어 진다는 것을 알 수 있다.

핏치의 개질시 첨가된 유황과 산소는 탄소/탄소 복합재의 탄화 또는 흑연화과정에서 대부분 제거되므로 잔류물 또는 불순물로서 복합재의 최종 물성에 직접적인 영향을 주지는 않을 것으로 생각되지만, 개질의 결과 일어날 수 있는 핏치의 방향족 분자의 배향성이나 유동성의 변화가 복합재의 제조공정과 최종 물성에 어떠한 영향을 줄 것인가에 대해서는 좀 더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서 이용한 각 개질방법에서는 적은 양의 핏치를 사용하였기 때문에 국부적인 반응에 의한 불균일성은 발견되지 않았는데, 향후 대량으로 개질할 경우에는 균일한 반응을 유도하기 위하여 교반 등의 수단을 함께 이용하여야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료용 핏치를 제조하는데 이용 가능한 개질방법으로서, 유황첨가법과 공기취입법을 이용하여 핏치를 개질하고 각 개질조건에 따른 핏치의 성분과 특성의 변화를 관찰하고, 이들을 물리적 방법인 질소취입법과 비교하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 원료 핏치를 열처리할 때 유황의 첨가량 또는 공기의 취입량이 증가할수록 핏치의 연화점과 탄화수율이 증가하며, 유황을 첨가한 경우에는 QI 성분이 크게 증가하며, 공기를 취입한 경우에는 TI-QS 성분(β -resin)이 주로 증가한다.
2. 유황을 첨가하여 개질한 핏치는 탄화시 고온에서도 비교적 안정하지만, 공기를 취입하여 개질한 핏치는 고온에서 불안정하여 500°C 이상에서 다시 질량감소가 일어나서 최종 탄화수율이 유황을 첨가한 경우보다 더 낮다.
3. 유황첨가 또는 공기취입에 의해 개질된 핏치는 각각 유황과 산소에 의한 탈수소화 및 중축합 반응의 결과로써 저용해도의 고분자량 성분이 많이 형성된 반면에, 질소취입의 경우에는 고분자량 성분의 형성보다는 주로 저비점·저분자량의 휘발성분이 제거됨으로써 개질이 이루어진다.

참 고 문 헌

1. Buckley, J.D., "Carbon-Carbon, An Overview", *Ceramic Bulletin*, Vol.67, No.2, 1988, pp.364-368.
2. Fitzer, E., "The Future of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.25, No.2, 1987, pp.163-190.
3. Ogawa, I., Sakai, M. and Inagaki, M., "Texture and Graphitizability of Carbons Made from Pitch and Phenolic Resin Mixtures", *J. Mater. Sci.*, Vol.20, 1985, pp.17-22.
4. 安田榮一, 木村修七, "炭素纖維強化 炭素複合材料", *炭素*, No.115, 1983, pp.196-208.
5. Mochida, I., Fujiura, R. and Korai, Y., "Carbon Fiber/Mesophase Pitch Self-Adhesive Prepreg", *炭素*, No.155, 1992, pp.398-402.
6. Fujiura, R., Kojima, T., Kanno, K., Mochida, I. and Korai, Y., "Evaluation of Naphthalene-Derived Mesophase Pitches as a Binder for Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.31, No.1, 1993, pp.97-102.
7. Christ, K. and Hüttinger, K.J., "Carbon-Fiber-Reinforced Carbon Composites Fabricated with Mesophase Pitch", *Carbon*, Vol.31, No.5, 1993, pp.731-750.
8. Fitzer, E., Hüttner, W. and Manocha, L. M., "Influence of Process Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites with Pitch as Matrix Precursor", *Carbon*, Vol.18, 1980, pp.291-295.
9. Aggarwal, R.K., Bhatia, G. and Bahl, O. P., "Development of Performing Pitch for Carbon-Carbon Composites from Coal-Based Precursors", *J. Mater. Sci.*, Vol.25, 1990, pp.4604-4606.
10. Barr, J.B. and Lewis, I.C., "Chemical Changes During the Mild Air Oxidation of Pitch", *Carbon*, Vol.16, 1978, pp.439
11. Chwastiak, S., GB 2005298, 1979.
12. Park, Y.D., Korai, Y. and Mochida, I., "Preparation of Anisotropic Mesophase Pitch by Carbonization under Vacuum", *J. Mater. Sci.*, Vol.21, 1986, pp.424-428.
13. Oh, S.M., Yoon, S.H., Lee, G.D. and Park, Y.D., "Effects of Pressurized Pretreatment on the Preparation of Mesophase Pitch", *Carbon*, Vol.29, No.7, 1991, pp.1009-1014.