

메조페이스 핏치계 탄소섬유의 안정화

정두환 · 이영석* · 이보성*

한국동력자원연구소

*충남대학교 공과대학 화학공학과

(1990년 9월 3일 접수, 1991년 1월 8일 채택)

The Stabilization of Mesophase Pitch Based Carbon Fiber

Doo-Hwan Jung, Young-Seak Lee* and Bo-Sung Rhee*

Korea Institute of Energy & Resources, Taejeon Dae Deok, Science Town, P.O.Box 5, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Taejeon 302-764, Korea

(Received 3 September 1990 ; accepted 8 January 1991)

요 약

본 연구는 산화안정화가 메조페이스 핏치계 탄소섬유의 물성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수행되었다. 실험은 방사섬유를 230°C, 280°C, 320°C의 산화온도에서 0-3시간 동안 공기 분위기에서 안정화시켜 화학적, 광학적 관찰을 통해 산화제의 섬유 내부로의 침투 과정을 관찰하고, 탄화섬유의 기계적 물성값을 측정하여 산화안정화 조건을 도출코저 하였다.

메조페이스 핏치섬유가 산화안정화되는 과정은 섬유속으로 산소가 침투되고 탄소 및 수소가 탈리되면서 랜덤한 모자이크 조직이 섬유 표층으로부터 중심부 쪽으로 발달되는 skin-core 구조를 가지면서 진행됨을 알 수 있었다.

안정화시 형성된 조직 특성은 탄화섬유의 단면조직을 제어하는 역할을 하며, 이는 섬유의 기계적 물성값에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

안정화 시간, 온도, 도입된 산소량은 탄화섬유의 기계적 물성치를 변화시킴을 알 수 있었으며, 320°C에서 1시간 산화안정화하여 산소의 도입량이 8.9 wt%인 안정화섬유를 탄화하였을 때가 인장강도 및 탄성율이 가장 우수한 탄소섬유를 제조할 수 있는 안정화 조건임을 알 수 있었다.

Abstract--This study was performed to investigate the properties of mesophase pitch based carbon fibers during stabilization. The stabilization of those was carried out in the range of 230, 280, 320°C under atmospheric condition for 0-3 hours.

The characteristics of the reactions were observed by chemical and optical analysis. The condition of stabilization was determined by testing the mechanical properties of carbonized fibers.

The stabilization of mesophase pitch based carbon fibers was progressed with permeating oxygens to fibers, escaping hydrogens and carbons from those. The skin-core structure, a random and mosaic structure is progressed by oxidant from the surface of stabilized fibers to the center of those, was confirmed by using the polarized micrograph. The cross-sectional structure of carbonized fibers was controlled by the structure of stabilized fibers.

The mechanical properties of carbonized fibers were determined using the stabilization time, tempera-

ture and the introduced oxygen contents. The tensile strength and Young's modulus of carbonized fibers stabilized at 320°C for 1 hour with 8.9 wt% of oxygen contents were founded to be superior to others.

1. 서 론

탄소섬유의 산화안정화는 섬유를 탄화하는 동안 섬유의 모양을 잃지 않고 점성흐름(viscous flow)을 방지하기 위하여 주로 공기 중의 산소를 섬유에 침투시켜 수행된다. 특히 메조페이스 핏치(mesophase pitch) 섬유는 방사시 형성된 섬유축방향의 메조페이스의 층상 배열이 손상없이 탄화 고정되어야 하므로 메조페이스 핏치로부터 고성능의 탄소섬유 제조에 있어서는 매우 중요한 공정이다[1].

최근에 발표된 메조페이스 핏치섬유의 안정화에 대한 것은 섬유의 열경화 공정(thermosetting process)에 관한 것이거나 탄소/탄소 복합재에서 핏치 매트릭스(matrix)의 안정화에 관한 것이었다[2-6]. White[2] 등은 광학현미경을 이용하여 섬유의 안정화 과정을 관찰하였고, Diefendroff[3] 등은 핏치섬유 내에서의 산소 확산의 이론적 분석을 시도하였다. Mochida[6] 등은 광학현미경을 이용하여 안정화된 핏치섬유의 skin-core 구조를 확인하였고 EPMA(electron probe microanalyser)를 이용하여 섬유 횡단면에 분포한 산소량을 측정하였다. Park[7] 등은 안정화 온도를 높이기 위하여 섬유 속에 함유되어 있는 저분자 물질을 추출하여 안정화 과정의 단축을 연구하였다. 그러나 이들의 연구는 산화제의 섬유 침투에 의한 섬유의 조직변화 관찰에 중점을 두었으며 안정화 과정 중 형성된 섬유 조직과 산화제의 농도가 최종탄화섬유의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해서는 깊은 고찰을 행하지 않았다. 그러므로 산화안정화에 대한 더 깊은 이해 특히 섬유 내에서의 산소 분포에 대한 정보와 섬유의 조직, 탄화섬유의 강도 등이 공업화 공정들을 최적화하는데 요구되어진다.

따라서 본 연구에서는 편광현미경(polarizer micrograph)과 주사형전자현미경(Scanning electro micrograph)을 이용하여 안정화 과정 중 형성된 섬유의 단면조직을 관찰하였다. 또한 FT-IR 분석을 통해 산소 결합을 확인하고, 원소분석을 통해 안정화 과정 중 도

입된 산소량을 구하였다. 아울러 탄화섬유의 최종기계적 물성을 측정하여 고강도 고탄성의 메조페이스 핏치계 탄소섬유를 제조하기 위한 산화안정화 조건을 도출하였다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

연구에 사용한 재료는 한국 POSCO(Pohang Steel Company)에서 생산되는 석탄타르 핏치를 anti-solvent 법으로 QI를 제거한 후 본 연구실에서 개발한 2단 열처리[8] 기법 중의 하나인 R 450-2.5/N₂ 430-2.5(450°C에서 2.5시간환류 후 430°C에서 2.5시간 질소 취입) 조건에서 제조된 메조페이스 핏치를 단일공 방사장치를 이용하여 직경 10-12 μm로 방사한 메조페이스 핏치섬유를 실험재료로 사용하였다. 이 섬유의 물성은 Table 1과 같다.

2-2. 실험방법 및 분석

2-2-1. 섬유의 안정화 및 탄화

섬유의 안정화는 drying oven(Blue M Co. As115) 내에 길이 약 10 cm로 절단된 섬유 0.3 g을 한 방향으로 고정된 후 3°C의 승온 속도로써 230, 280, 320°C에서 각각 0-3시간 동안 공기 분위기에서 실시하였다. 탄화는 안정화된 섬유를 본 실험실에서 자체 제작한 튜브형 전기로를 이용하여 질소 분위기로 10°C/min으로 1000°C까지 승온시켜 이 온도에서 30분간 행하였다.

2-2-2. 편광 및 전자현미경 관찰

섬유의 광학적 특성을 관찰하기 위하여 편광현미경(Leitz Orthoplux) 관찰을 행하였다. 관찰 방법은 섬유를 동일방향으로 고정하여 polyester 수지를 이용하여 mounting시킨 후 sand paper(No. 200→1000→1200)를 사용하여 일차 연마하고, alumina powder(3 μm→0.05 μm)로서 이차 연마하여 섬유의 단면(cross-section)과 종면(longitudinal-section)을 관찰하였다.

섬유의 분자 배향은 주사형전자현미경(Philips SEM

Table 1. Analysis of as-spun fiber prepared from mesophase pitch, using R 450-2.5/N₂ 450-2.5 technique

Element analysis				H/C	Aromaticity (f_a)	SP(°C)	Max. stretch ratio (V_t/V_o) max.
C	H	N	O _{diff}				
93.00	3.98	1.37	1.35	0.514	0.920	315	547-625

Table 2. IR-spectrum of functional group [9]

Wave number (cm ⁻¹)	Functional group
3450	Hydrogen bonded -OH
3030	CH Stretching of aromatics
2920	CH Stretching of aliphatics
1700	C=O Carbonyl group
1600	Aromatic C=C
1450	CH ₃ , CH ₂ bending of aromatic C=C
1380	CH ₃ Group
1260	C-O
1040-910	C-O, Aromatic C-CH
870	
820	CH Stretching(out of plane) aromatic
750	

515)을 이용하여 탄화 처리된 섬유를 1 cm의 크기로 절단하여 gold coating한 후 섬유축방향으로 mounting 하여 4000-5000 배의 배율로써 관찰하였다.

2-2-3. 분석

섬유속에 함유되어 있는 C, H, N, O의 함량을 측정하고 이들 값으로부터 H/C 및 O/C의 원자비를 구하기 위하여 원소 분석(Yanaco CHN Corder MT-3)을 실시하였으며, 취한 시료의 양은 2-2.5 mg이었다.

섬유의 화학적 구조는 FT-IR(Perkin Elmer Model 1750) 분석을 통해 파악하였다. 측정 시료는 KBr 정제법으로 제조하였으며, 분석시 나타나는 functional group의 특성 피크 해석은 Table 2를 이용하였다.

안정화 및 탄화 과정에 나타나는 섬유의 중량 변화 관찰을 위하여 열중량 분석(Dupont 1090)을 실시하였다. 이 때 안정화 과정은 공기 분위기하에서, 탄화과정은 질소 분위기하에서 실시하였다. 반응온도까지의 승온 속도는 안정화 과정에서는 3°C/min, 탄화과정에서는 10 °C/min으로 하였으며, 취한 섬유의 양은 25-30 mg이었다.

2-2-4. 섬유의 기계적 물성

섬유의 기계적 물성은 Instron test machine(Instron 4302)을 이용하여 측정하였다. 측정 섬유는 25 mm gauge length를 갖는 paper holder의 양면에 에폭시 접착제로 부착시키고 24시간 대기 중에 건조시켰다. 건조된 섬유는 Instron에 수직 방향으로 설치하고, 접선방향으로 paper holder를 절단한 후에 head speed 2 mm/min, chart speed 200 mm/min에서 측정하였다. 섬유의 인장강도는 섬유의 각 열처리 조건당 30-40개를 제작하여 섬유의 인장시 손상을 입지 않은 20-25개의

Table 3. Element analysis of stabilized mesophase pitch fibers

Temp. (°C)	Time (hr)	Element analysis				O _{intr} (wt%)
		C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O _{diff} (wt%)	
230	0	92.99	3.95	1.36	1.70	0.35
	0.5	92.32	3.76	1.14	2.78	1.43
	1.0	92.09	3.71	1.03	3.17	1.82
	2.0	91.55	3.62	1.21	3.62	2.27
	3.0	91.08	3.56	1.18	4.18	2.83
280	0.0	92.14	3.72	1.23	2.91	1.56
	0.5	89.64	3.39	1.17	5.80	4.45
	1.0	89.16	3.32	1.12	6.40	5.05
	2.0	88.09	3.28	1.22	7.41	6.06
	3.0	87.54	3.12	1.21	8.13	6.78
320	0.0	90.19	3.56	1.25	5.00	3.65
	0.5	87.24	3.09	1.17	8.50	7.15
	1.0	85.54	2.90	1.30	10.26	8.91
	2.0	84.31	2.84	1.29	11.56	10.21
	3.0	84.06	2.85	1.06	12.03	10.68

값을 평균값으로 하여 Instron chart에 나타나는 피크로부터 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$T = P/A_f \quad (1)$$

여기서, T는 섬유의 인장강도(Kg/mm²), P는 섬유 단절시의 하중(Kg), A_f는 측정섬유의 단면적(Cm²)이다.

섬유의 탄성율은 식 (2)에 나타난 섬유의 신도(elongation)와 인장강도의 비로 구했으며 신도는 식 (3)에 의해 결정하였다.

$$E = T/\rho \quad (2)$$

$$P = Cd \times Cs/Chs \times G_L \quad (3)$$

여기서, E는 탄성율(Ton/mm²), ρ는 신도, Cd는 섬유 단절시의 차트 이동거리(mm), Cs는 cross head 이동거리(mm/min), Chs는 차트 이동속도(mm/min), G_L는 게이지 길이(mm)이다.

이 때 섬유 단면적은 섬유의 인장 실험에서 단절된 섬유를 종이위에 집착시킨 후 polyester 수지로 mounting하고 섬유의 편광현미경 관찰에서와 같은 방법으로 연마하여 image analyzer(PIAS KIT-500)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 조성 변화

탄소섬유의 산화안정화는 탄화시의 용융성분을 제거

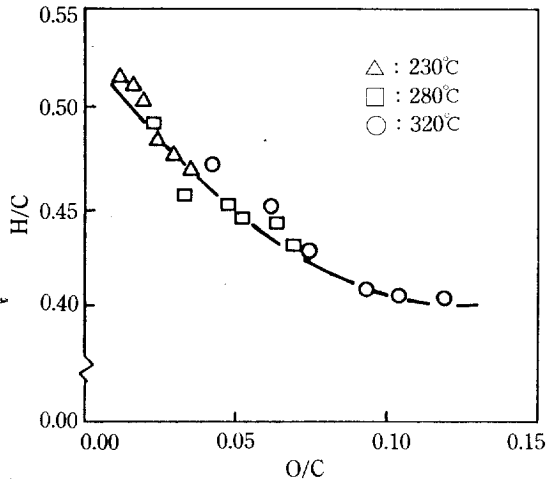


Fig. 1. Van Krevelan diagram of stabilized fibers.

하여 섬유 형상을 유지하기 위하여 실시하며, PAN 섬유가 주로 니트릴기의 중합화합물과 탈수소를 목적으로 하는 것에 비해 피치계섬유는 고분자의 탈수소에 의해 용융성이 제거되며, 섬유의 안정화 정도에 따라 섬유의 화학적 기계적 물성에 영향을 미친다[10].

Table 3은 메조페이스 피치로부터 얻은 방사섬유를 230, 280, 320°C의 온도에서 0-3시간 안정화시켰을 때 시간 변화에 따른 섬유 내의 산소, 수소, 탄소 및 질소의 함량(wt%) 변화이다. 도입된 산소량은 230°C에서는 0.35-2.83 wt%, 280°C에서는 1.56-6.78 wt%, 320°C에서는 3.65-10.68 wt%의 범위로 변하고 있다. 안정화 온도가 높고 시간이 길수록 섬유속 산소의 도입량이 증가하고 있다. 이에 반해 탄소와 수소의 함량은 감소하고 있다. 이는 반응 중 산소가 도입되고 탄소 및 수소가 탈리함을 의미한다. Fig. 1은 각 안정화 조건에서 전체적인 원소의 변화를 알아보기 위하여 Van Krevelan도[11]를 나타내었다. 저온에서는 직선의 형태를 보여 주나, 고온 장시간에서는 곡선의 형태를 보인다. 이는 반응속도는 틀리나 원소의 결합 및 탈리 반응은 계속해서 일어남을 의미한다. 반응조건에 따라 안정화 속도가 상이함은 Marsh[12] 등의 보문에서도 찾아 볼 수 있다. Fig. 2는 Table 3으로부터 도입된 산소량(mole)과 탈리한 수소량(mole)의 상관관계를 나타내었다. 저온(230, 280°C)에서는 수소원자 2개의 탈리와 산소원자 1개의 결합이 비례함을 보여 준다. 이는 산소분자가 피치 구성분자와 결합하여 산소원자 1개가 결합하고 2개의 수소원자가 탈리하면서 반응이 진행됨을 의미한다. 그러나 고온(320°C)에서는 도입된 산소함량이 0.5 mole 이상되면 도입된

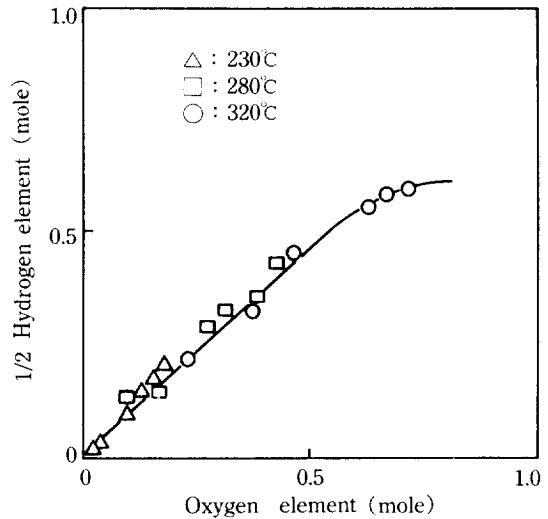


Fig. 2. Relationships between the variation of oxygen and 1/2 released hydrogen.

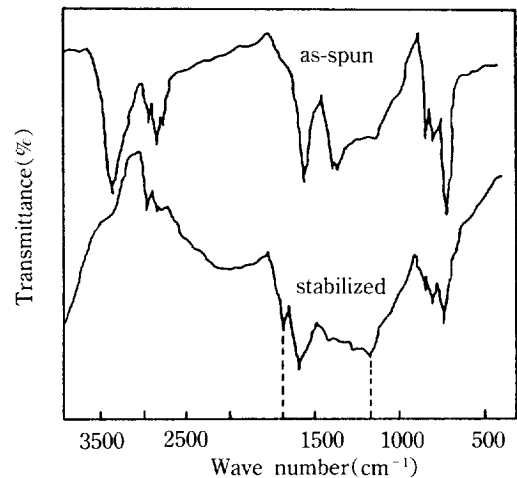


Fig. 3. FT-IR spectrum of as-spun fibers and stabilized fibers at 320°C for 1 hr.

산소량(mole)에 비해 탈리한 수소의 양(1/2 mole)이 적다. 이와 같은 현상은 도입된 산소가 섬유자체의 탄소와 결합하여 CO, CO₂로 변하는 섬유연소(fiber burn-off) 반응[13]이 지배하는데서 오는 현상으로 해석되며, Diefendroff[3] 등은 수소 탈리 반응에 의하여 도입된 산소에 의하여 섬유의 무게가 증가하고, 섬유연소 반응에서는 탄소의 탈리에 의하여 무게가 감소한다고 보고하고 있다. Fig. 3은 방사섬유와 320°C에서의 공기 분위기 1시간 안정화시킨 섬유의 FT-IR 분석 결과이다. 2920 cm⁻¹의 지방족 C-H의 신축흡수 밴드가 방사섬유

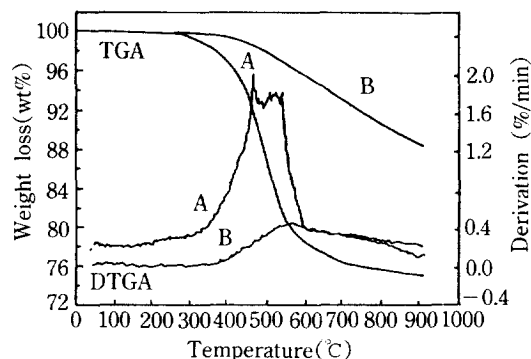


Fig. 4. Weight loss of mesophase pitch based carbon fibers during carbonization in N_2 atmosphere.

A : As-spun fiber, B : Stabilized fiber at $320^\circ C$ for 1 hr

에 비해 크게 줄어들고 있으며, 방사섬유에는 존재하지 않는 1700 cm^{-1} 의 카르보닐 그룹($C=O$)의 신축흡수 밴드가 나타나며, 1260 cm^{-1} 의 에테르 결합을 나타내는 흡수 밴드도 미소한 증가를 보이고 있다. 이는 방사섬유를 구성하고 있는 고분자의 탈수소반응이 일어나고 섬유속으로 산소가 침투함을 의미한다. 따라서 메조페이스 핏치계섬유의 안정화는 산소에 의하여 핏치섬유를 구성하고 있는 고분자 물질 중 측쇄 나프텐환, 알릴집합체를 연결하는 메틸렌기가 안정화 과정 중 도입된 산소에 의하여 카보닐기가 발생하고, 에테르 가교결합에 의하여 불용화가 달성된 것으로 판단된다.

3-2. TGA에 의한 중량 변화

Fig. 4는 방사섬유와 $320^\circ C$ 에서 1시간 안정화시킨 섬유를 $900^\circ C$ 까지 질소 분위기에서 탄화시켰을 경우에 나타나는 TGA 분석 결과이다. 방사섬유인 경우는 약 $200^\circ C$ 에서부터 중량 변화를 실시하여 약 $400^\circ C$ 에서부터 $550^\circ C$ 사이에서 급작스런 중량변화를 보이고 $900^\circ C$ 탄화 후의 수율은 75 wt% 이내이다. 반면 안정화 섬유는 $400^\circ C$ 이상에서 중량 감소를 나타내며, $900^\circ C$ 탄화에서도 약 90 wt%의 탄화 수율을 보여 안정화 공정을 거치지 않은 섬유에 비해 약 15 wt%의 수율 증대를 보인다. 이는 불용화 공정을 통하여 고분자 물질의 화학적 결합이 증가했음을 의미한다.

3-3. 섬유의 조직 특성

Fig. 5는 안정화 조건에서 나타나는 섬유의 편광현미경 관찰 결과이다. 랜덤(random)한 모자이크(mosaic) 조직이 섬유의 표층(skin)으로부터 생성하여 중심부

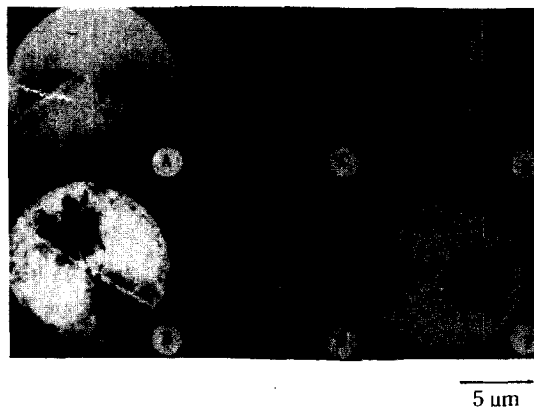


Fig. 5. Polarized micrographs of stabilized fibers at $230^\circ C$, $280^\circ C$, $320^\circ C$ for various time.

A : $230^\circ C$ -0 hr, B : $230^\circ C$ -1 hr, C : $280^\circ C$ -0 hr, D : $280^\circ C$ -0 hr, E : $320^\circ C$ -0 hr, F : $320^\circ C$ -1 hr

(core)쪽으로 발달되는 skin-core 현상이 관찰된다. 랜덤한 표층의 폭은 $230^\circ C$ 에서 안정화 온도에 도달하였을 때(A)는 형성되어 있지 않으나 1시간(B)에서는 약 $1\text{ }\mu m$ 의 skin 층이 형성되어 있다. $280^\circ C$ 에서는 산화온도에 도달하였을 때(C) 약 $2\text{ }\mu m$, 1시간(D)에서는 $4.5\text{ }\mu m$ 로 성장되어 있다. $320^\circ C$ 에서는 산화 온도에 도달하였을 때(E) 약 $3\text{ }\mu m$, 1시간(F)에서는 core가 없어지고 섬유 단면 전체가 랜덤한 모자이크 조직으로 발달되어 있다. 안정화 시간의 변화에 따라 발달되는 skin-core 조직은 Otani[14], Mochida[15] 등의 연구 결과에서 볼 수 있으며, 특히 Mochida[16] 등은 메조페이스 핏치섬유를 안정화하였을 경우, skin 조직의 발달은 안정화 시간 및 온도에 따라 속도가 변함을 보고하고 있다. 이와 같은 조직의 발달은 산화제인 산소의 섬유 침투가 섬유 표층으로부터 중심부 쪽으로 점진적인 화학적 반응에 의해 진행됨을 의미한다. 따라서 안정화 과정 중 나타나는 섬유의 단면 조직 제어는 섬유의 안정화 조건을 결정하는데 중요한 정보로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 6은 방사섬유를 안정화시킨 후 $1000^\circ C$ 에서 탄화시킨 섬유의 전자현미경 관찰 결과이다. $280^\circ C$ 에서 0시간 안정화시킨 경우(A)는 탄화 후 섬유가 용융 파열된 상태를 보여 준다. $280^\circ C$ 에서 10분(B), 30분(C), $320^\circ C$ 에서 0시간(D) 안정화시킨 탄화섬유인 경우에는 섬유내부 용융현상이 관찰되며, $320^\circ C$ 에서 10분(E) 안정화시킨 경우에는 섬유 반경 방향의 조직이 상이하다. 이는 충분히 산소가 섬유 내부로 침투하지 못하여 섬유 표층만 산소에 의하여 불용화가 되고 섬유

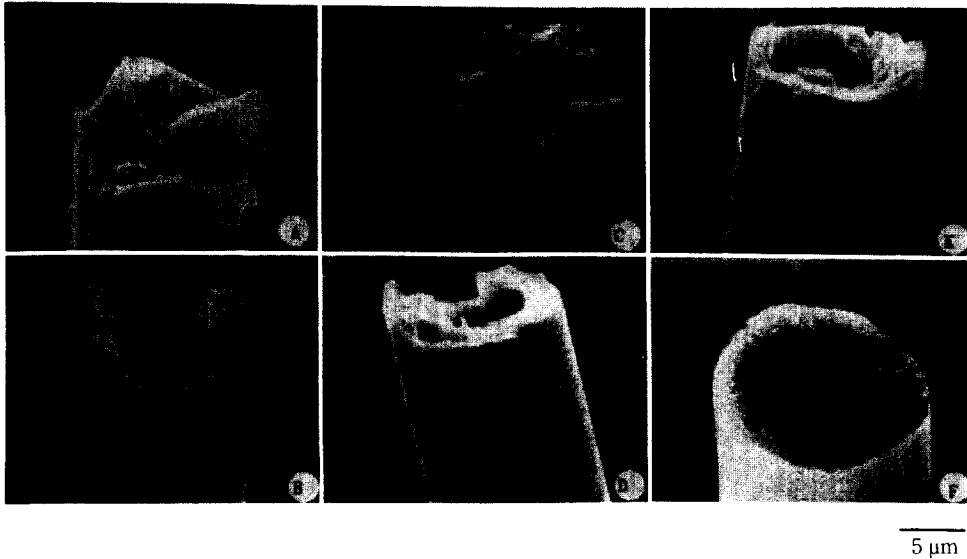


Fig. 6. Scanning electron micrographs of carbon fibers stabilized at 280°C, 320°C for various time.

A : 280°C-0 min, B : 280°C-10 min, C : 280°C-30 min, D : 320°C-0 min, E : 320°C-10 min, F : 320°C-1 hr

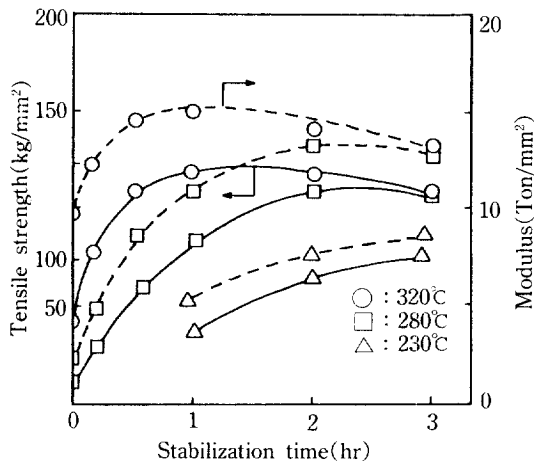


Fig. 7. Tensile strength and modulus of carbonized fibers stabilized at 230°C, 280°C, 320°C for 1-3 hours.

내부는 탄화과정 중 핏치가 용융하여 점성흐름이 발생하였음을 의미한다. 그러나 320°C에서 1시간 안정화한 탄소섬유인 경우는 섬유 단면 전체가 랜덤-라디알 조직[14]으로 발달되어 있다. 이는 산화안정화를 통하여 섬유의 불용화가 달성되어 메조페이스의 층상 배열이 고온탄화에서도 유지됨을 의미한다. 따라서 안정화 조건은 최종탄소섬유의 단면조직을 결정하며, 섬유의 기계적 물성에도 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다.

3-4. 기계적 물성

Fig. 7은 방사섬유를 각각 230, 280, 320°C에서 0-3시간 동안 안정화시킨 후 1000°C에서 탄화시킨 섬유의 인장강도(tensile strength)와 탄성율(Young's modulus)을 나타내었다. 230°C에서 0-0.5시간 안정화시킨 탄화섬유는 탄화시 핏치의 용융현상이 일어나 섬유의 형태를 갖지 못하였기 때문에 강도를 측정할 수 없었다. 1시간 안정화한 탄화섬유는 각각 55 Kg/mm², 3 Ton/mm², 인장강도와 탄성율을 보여 주었고, 3시간 안정화한 섬유는 각각 73 Kg/mm², 8.5 Ton/mm²의 인장강도 및 탄성율을 보여 안정화 시간이 증가하면 탄화섬유의 기계적 물성은 증대하고 있음을 보여 준다. 이는 안정화 시간의 증가와 함께 탄화섬유의 결합력이 점차적으로 증대함을 의미한다. 280°C에서 안정화시킨 섬유의 탄화강도도 230°C에서 나타난 경향과 유사하다. 그러나 320°C에서 안정화한 섬유인 경우는 산화온도에서 탄화한 섬유는 약 40 Kg/mm²의 인장강도와 9.3 Ton/mm²의 탄성율을 나타내, 안정화 시간의 증가와 더불어 이의 값들은 점차적으로 증가하여 1시간 안정화시킨 탄화섬유는 각각 120 Kg/mm², 14.2 Ton/mm²의 극대값을 보였으나 이후부터는 감소하여 3시간 안정화한 탄화섬유는 110 Kg/mm², 13.2 Ton/mm²의 인장강도와 탄성율을 보여 주고 있다. 이는 불용화가 달성되기 전에는 핏치의 구성 물질이 산소와의 화학적 결합에 의하여 탄화섬유의 기계적 물성이 점차적으로 증대하나, 불용화가 달성된 후에는

계속적으로 도입되는 산소에 의하여 섬유연소 반응이 일어나 섬유의 결합구조가 약해지므로 물성저하를 가져온 것으로 해석된다. 본 실험결과에서는 나타나 있지 않으나 280°C, 230°C에서도 장시간 안정화시키면 섬유연소 반응에 의한 섬유구조의 결함으로 인하여 탄화섬유의 기계적 물성값 저하가 예상된다. Fig. 7의 결과로부터 안정화는 고온에서 짧은 시간 행함이 우수한 기계적 물성치를 갖는 메조케이스 핏치계 탄소섬유를 얻는데 유리한 조건임을 알 수 있다. 메조케이스 핏치섬유의 불용화 달성점은 핏치의 종류에 따라 틀리며 안정화 온도까지의 승온속도에도 영향을 받는다[14]. 일반적으로 메조케이스 핏치섬유의 안정화는 연화점 이상에서 행하고 있으나 과도한 승온 및 고온에서는 안정화 과정 중 핏치의 용융현상이 발생될 수 있으므로 연화점이 높고 방사성이 우수한 메조케이스 핏치의 제조와 승온속도의 결정이 안정화 시간의 단축 및 섬유의 기계적 물성 증대를 꾀하는데 해결되어야 할 선결 문제라고 사료된다. Fig. 6의 전자현미경 관찰 결과와 비교해 보면 섬유의 단면이 랜덤-라디알구조로 발달된 후에 우수한 기계적 물성치를 보이며, 이 때 섬유속에 도입된 산소는 약 8.9 wt%이다. 이의 값은 섬유의 안정화를 달성하는데 필요한 최적 산소함량을 의미한다. 따라서 탄화섬유의 기계적 물성은 섬유의 산화 반응성에 의하여 지배되며, 안정화가 불충분할 경우 나타나는 skin-core 구조와 과산화시 나타나는 섬유의 연소 반응에 의하여 결정됨을 알 수 있다.

메조케이스 핏치섬유의 안정화 달성점과 산소와의 함량 관계에 대해 Mochida[7] 등은 섬유의 융착이 일어나지 않는 점을 안정화 달성점으로 하여 섬유 내부에 약 5.3 wt%의 산소가 도입되었을 때 안정화가 달성된다고 보고하고 있으며, Diefendrof[13] 등은 약 8 wt%의 산소가 섬유 전역에 흡수되어 불용화가 달성된다고 하였다. 본 연구에서 나타난 산소의 도입량은 이들의 연구 결과와는 다소 차이가 있으나 이는 출발 물질 및 메조케이스 핏치 제조공정의 상이함에서 오는 결과로 해석된다.

4. 결 론

폴타르 핏치로부터 제조한 메조케이스 핏치계섬유의 안정화 공정을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 메조케이스 핏치계섬유의 안정화는 산소가 도입되고 탄소 및 수소가 탈리하면서 random한 모자이크 조직이 섬유 표층으로부터 중심부 쪽으로 발달되는

skin-core 구조를 가지면서 진행되었다.

2. 산화안정화시 형성된 섬유의 단면조직은 탄화섬유의 단면조직을 제어하였으며 이는 섬유의 기계적 물성값에 큰 영향을 미치는 것이 확인되었다.

3. 안정화 시간, 온도, 도입된 산소량에 의해 탄화섬유의 기계적 물성값이 결정되는 것을 알 수 있었으며, 320°C에서 1시간 산화안정화시켜 산소의 도입량이 8.9 wt%인 안정화 섬유를 탄화하였을 때가 인장강도 및 탄성율이 가장 우수한 탄소섬유를 제조할 수 있는 안정화 조건을 밝혀졌다.

NOMENCLATURE

A_f	: cross-sectional area of fiber [cm^2]
Cd	: measured chart distance of the break [mm]
Chs	: chart speed during testing [mm/min]
Cs	: cross head speed during testing [mm/min]
E	: elastic modulus [Ton/mm^2]
f_a	: aromacity
G_L	: gauge length [mm]
O_{diff}	: oxygen content obtained after subtracting the sum of carbon, hydrogen and nitrogen
O_{mf}	: oxygen content obtained after subtracting as-spun fiber from O_{diff}
P	: breaking load [Kg]
T	: tensile strength [Kg/mm^2]
SP	: softening point [$^{\circ}\text{C}$]
V_L	: maximum wind up velocity possible without cohesive fracture of filament
V_e	: axial fluid velocity at the exit of the spinnerette capillary
ρ	: elongation

REFERENCES

1. 大谷杉良: 炭素纖維, 近代編輯社(1982).
2. White, J. L. and Sheaffer, P. M.: 17th Biennial Conf. on Carbon, 161(1987).
3. Steavens, W. C. and Diefendrof, R. J.: Carbon' 86, 37(1986).
4. Yokono, T. et al.: Tanso, 125, 53(1986).
5. Kowbel, W. and Don, J.: 18th Biennial Conf. on Carbon, 409(1987).
6. Mochida, I. et al.: J. Mat. Sci., 24, 389(1989).
7. Park, Y. D. and Mochida, I.: Carbon, 26, 375(1988).
8. Rhee, B. et al.: 19th Biennial Conf. on Carbon, 212(1989).
9. Yen, I. F. and Edran, J. G.: ACS Div. Petro. Chem.,

- 262(1962).
10. Mochida, I. and Korai, Y.: 高分子, **35**, 456(1986).
 11. 大谷杉良, 眞田雄三: 炭素化工學の基礎, オーム社, 174 (1980).
 12. Marsh, H.: 炭素材料學會 第12回 論會, IB08(1985).
 13. Ma, A. C. et al.: 19th Biennial Conf. on Carbon, 128(1989).
 14. Otani, S. et al.: 炭素, **80**, 3(1975).
 15. Mochida, I. et al.: 19th Biennial Conf. on Carbon, 126(1989).
 16. Mochida, I. et al.: 炭素材料學會 第13回 論會, 2A01 (1986).
 17. Mochida, I. et al.: 18th Biennial Conf. on Carbon, 13(1988).