

Ag 함유 프리커서 핏치의 용융방사

조태현 · 김선영 · 조규행 · 유승곤[†]

충남대학교 화학공학과
(1999년 10월 5일 접수, 2000년 2월 9일 채택)

Melt-spinning of Silver-containing Precursor Pitches

Tae-Hyun Cho, Sun-Young Kim, Kyu-Haeng Cho and Seung-Kon Ryu[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
(Received 5 October 1999; accepted 9 February 2000)

요 약

은 함유 탄소섬유를 제조하기 위해서 핏치에 AgNO_3 를 첨가하고 방사하였다. AgNO_3 는 핏치의 개질전과 개질후 2가지 방법으로 혼합하였다. AgNO_3 를 첨가하면 방사조건이 AgNO_3 를 첨가하지 않는 경우와 다르므로 온도, 압력, 권취속도를 달리하여 각각 최적 방사 조건을 선정하였다. 개질시에 첨가할 경우는 일반 등방성 핏치와 연화점, 점도 변화가 유사하며 335 °C에서 가장 좋은 방사성을 보였고, 개질 후 첨가하면 AgNO_3 의 함량에 따라 연화점, 점도가 비례하여 상승하였으며 약 10 °C 높은 345 °C에서 가장 좋은 방사성을 나타냈다. 또한 방사노즐 직전에 분배기를 설치하여 방사성을 향상시키고 최종 탄소섬유내 Ag의 분포를 균일하게 조절할 수 있었다.

Abstract – To prepare silver-containing carbon fibers, silver nitrate was added to pitch and melt-spinning was performed. Silver nitrate was added by two different methods. One was the addition of it to raw pitch before reforming and the other was added to reformed pitch. The optimum spinning conditions were investigated by changing the spinning temperature, pressure, and winding speed. When silver nitrate was added to raw pitch, the softening point, viscosity, and spinnability of the reformed pitch were similar to those of non-silver-containing pitches. Because the decomposition of AgNO_3 was occurred during the reforming. The spinnability and productivity of this pitch were good at 335 °C. When silver nitrate was mixed to reformed pitch, the softening point and viscosity of mixed pitch increased in proportion to the amount of silver nitrate and the best spinning temperature was 345 °C. Ag was uniformly distributed in the carbon fibers by installing the wire mesh in the spinneret.

Key words: Carbon Fiber, Pitch, Reforming, Melt-Spinning

1. 서 론

탄소재료는 기존의 금속, 플라스틱, 또는 세라믹으로는 견딜 수 없는 고온이나 극저온에서 고강도 및 내약품성, 내부식성 등이 탁월하여 차세대 신재료로서 각광받고 있다[1, 2]. 특히, 탄소섬유는 탄소/탄소 복합재뿐만 아니라 새로운 타입의 흡착제인 활성탄소섬유를 제조하는데 이용된다. 활성탄소섬유는 발달된 세공들이 모두 미세공들이어서 비표면적이 월등히 크고 흡착속도도 매우 빠르다[3]. 또한 형태가 섬유상이므로 직포, 부직포, 종이 등으로 다양하게 성형하여 응용할 수 있다.

근래에는 활성탄소섬유에 특수한 기능을 부여하는 연구가 활발하다. 즉, 활성탄소섬유를 산[4]이나 염기[5], 오존[6] 등으로 표면 처리하면 새로운 관능기가 발달되어 선택적 흡착능력을 증가시킬 수 있다. 또한 금속을 첨가한 활성탄소섬유를 만들면 미세공의 크기가 확대되어 큰 고분자 물질을 흡착할 수 있을 뿐만 아니라 촉매의 담체로도 사용할

수 있다. Oya[7, 8] 등은 코발트와 은을 첨가한 핏치계 활성탄소섬유를 제조하였는데 코발트는 탄소섬유를 활성화할 때 촉매 역할을 하여 미세공의 크기를 확대하였고 은은 미생물의 성장을 억제하는 항균능력을 보여주었다. 그런데 이들은 원심 분리법에 의하여 탄소섬유를 제조하였으므로 섬유의 길이가 20-30 cm로 짧고 연신도가 떨어지며 내부의 금속들이 합체되는 단점이 있다. Li[9] 등은 이미 제조된 활성탄소섬유를 은 수용액에 넣어 은을 침착하는 함침법을 소개하였는데 이 경우는 은 이 세공을 막아 비표면적을 줄이고 액상에서 사용할 때는 은이 다시 떨어져 나가는 단점이 있었다.

본 연구는 금속 함유 핏치계 탄소섬유 및 활성탄소섬유를 제조하는데 목적이 있다. 먼저 전기전도성이 우수하고 항균력이 있는 은[10]이 첨가된 탄소섬유를 용융방사법으로 제조하고자 하였다. 그리하여 은 산화물을 등방성 핏치에 혼합하고 은의 균일한 분포를 위하여 방사노즐 직전에 분배기를 설치하였다. 특히, 은 산화물을 핏치 개질 전 · 후로 분류하여 첨가하여 용융방사에 미치는 영향을 검토하였으며 방사 온도, 방사압력, 권취 속도 등을 변화시키면서 최적의 방사조건과 생산성을 검토하고자 하였다.

[†]E-mail: skryu@hanbat.chungnam.ac.kr

Table 1. Characteristics of naphtha cracking bottom oil

Elementary analysis(wt%)				C/H atomic ratio
C	H	N	etc	
90.12	6.84	0.09	2.95	1.098

2. 실험

2-1. Ag 함유 개질 피치 제조 및 분석

실험에 사용된 원료 피치는 납사 분해 잔유물(Naphtha Cracking Bottom oil, (주) SK)이고, Ag 금속을 공급하기 위한 원료는 AgNO_3 (99.8%, m.p. = 212 °C, density 4.35, Kojima)이다. Table 1에 원료 피치의 물성을 제시하였다.

방사용 등방성 피치는 AgNO_3 를 첨가한 피치와 방사성을 비교하기 위하여 금속을 첨가하지 않은 표준 개질 피치(Pitch-R)이다. 표준 개질 피치의 제조는 이전에 보고한 방법[11]대로 전기로 가열되는 6 l 부피 반응조에 원료 4 kg을 넣고 약 150 °C까지 예열한 후, 질소 가스를 6 l/min으로 주입하여 불활성 분위기를 유지하면서 다시 2 °C/min의 승온 속도로 390 °C까지 가열하여 이 온도에서 3시간 유지하고 다시 360 °C에서 3시간 가열한 후 자연 냉각하여 제조하였다. 표준 피치의 물성은 Table 2와 같다.

AgNO_3 를 피치에 첨가하는 방법은 두 가지이다. 첫째는 AgNO_3 를 원료 피치에 첨가하여 개질하는 경우로서 최적 조건으로 개질한 피치내 Ag의 양 0.1-1 wt%가 되도록 계산하여 첨가하였다. 이것을 표준 피치의 제조 방법과 동일하게 열처리 한 후 막사사발로 분쇄하여 Pitch-A라 하였다. 두 번째 첨가 방법은 미리 개질한 표준 피치에 Ag 함량이 0.1-5 wt%가 되도록 AgNO_3 를 정량적으로 첨가하고 혼합시킨 것으로 Pitch-B라 하였다.

개질 피치의 연화점은 연화점 측정기(Mettler FP 800)를 사용하여 질소분위기에서 피치를 5 °C/min의 승온속도로 300 °C까지 가열하면서 측정하였다. 점도 측정은 모세관 점도계(Instron Model 3211)를 사용하였다. Plunger는 0.06, 0.20, 0.60, 2.00 cm/min의 속도로, 온도는 280 °C

Table 2. Properties of reference pitch

Elementary analysis(wt%)			C/H atomic ratio	Benzene insoluble (wt%)	Quinoline insoluble (wt%)	Softening point(°C)
C	H	N				
97.2	2.68	0.12	2.96	44.2	1.1	265

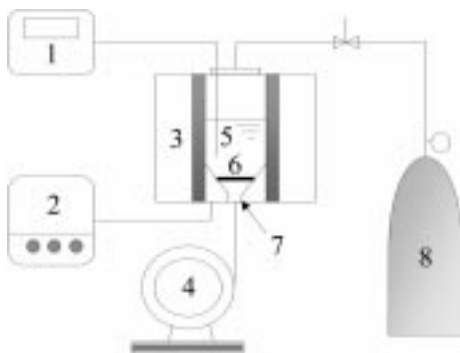


Fig. 1. Schematic diagram of spinning apparatus.

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1. Thermocouple | 5. Pitch |
| 2. Heat controller box | 6. Wire mesh screen |
| 3. Heater | 7. Spinneret |
| 4. Winder | 8. N ₂ gas |

에서부터 310 °C까지 10 °C 간격으로 측정하였다.

2-2. 개질 피치의 용융 방사 및 방사성 측정

Fig. 1에 개질 피치를 섬유상으로 만들기 위한 용융 방사기의 개략도를 도시하였다. 전기로 가열되는 500 ml부피 용기 하단에 0.5 mm의 구멍을 가진 spinneret이 부착되어 있다. 피치의 방사는 가압 질소(max, 6.5 atm)에 의하여 실행되고, 회전 속도를 조절할 수 있는 권취기에 권취하였다.

금속의 균일한 분포를 위하여 spinneret 상부에 특수 스테인레스 스틸망을 설치하였다. 피치의 방사온도는 연화점과 점도를 측정 한 후 그보다 50 °C 정도 높은 용융점 부근에서부터, 권취속도는 변속기에 의하여 2.02 m/s, 4.38 m/s, 6.48 m/s, 8.86 m/s으로 나누어 방사하였다.

피치의 방사는 온도, 압력, 권취속도별 spinneret에서의 섬유 방출속도(V_0)와 권취속도(V_1)를 측정 계산된 draft ratio(V_1/V_0)와 분당 권취되는 섬유의 양 및 분당 방출되는 섬유의 길이로 섬유의 생산량을 나타내었으며 방사성은 분당 질사 횟수로 판단하였다. 섬유의 직경은 Image analyzer(Olympus BX60)로 200배 확대하여 측정한 값 50개 중 상·하 5개를 뺀 나머지의 평균값으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연화점 측정

개질 전과 후에 금속을 첨가했을 때 연화점의 변화를 확인하기 위해 다양한 양으로 시료를 제조하여 측정하였으며 그 결과는 Table 3과 같다. 금속을 첨가하지 않은 개질 피치의 연화점은 265 °C였다. Pitch-A의 경우 1 wt%까지는 Ag 함유량 증가가 연화점에 큰 영향을 미치지 않았으나 Pitch-B는 Ag 함량이 증가할수록 연화점이 비례하여 상승하였다. Pitch-A가 Pitch-R의 연화점이 거의 유사한 것은 AgNO_3 의 열적 특성과 관련하여 생각할 수 있다. AgNO_3 의 TGA 분석 결과 390 °C부터 급격한 중량 감소를 보이므로 390 °C에서의 개질 반응 동안 무기염의 대부분이 Ag와 NO_2 , O_2 등으로 열분해되고, NO_2 , O_2 부분은 제거되어 연화점에 영향을 주지 않았다고 생각된다.

3-2. 피치의 점도 변화

표준 피치와 Pitch-A, B의 경우, 280-310 °C에서 shear rate에 따른 점도 변화는 Fig. 2-4와 같다. 전체적으로 shear rate가 커질수록, 온도가 높아질수록 점도는 낮아짐을 알 수가 있는데 이는 일반적인 고분자 물질의 특성과 유사하다.

즉, 용융 방사시에 온도가 높을수록 피치의 점도는 낮아지고, 동일 방사 압력일 경우 방사구에서의 용융 피치의 방사 속도는 증가됨을 의미한다. 개질전에 Ag를 첨가한 Pitch-A의 점도 변화는 표준 피치의 변화와 매우 유사하나 개질 후에 Ag를 첨가한 Pitch-B의 점도는 표준 피치나 Pitch-A의 점도보다 훨씬 높아서 방사 온도가 높아야 함을 알 수 있다.

Fig. 5는 shear rate가 180 sec⁻¹일 때 온도별 피치의 점도 변화이다.

Table 3. Softening point of Ag-containing pitches

Sample	Ag contents(wt%)	Softening point(°C)
Pitch-R	0.0	265
Pitch-A	0.1	268
	0.5	268
	1	269
	0.1	278
Pitch-B	1	288
	2	297
	5	>300

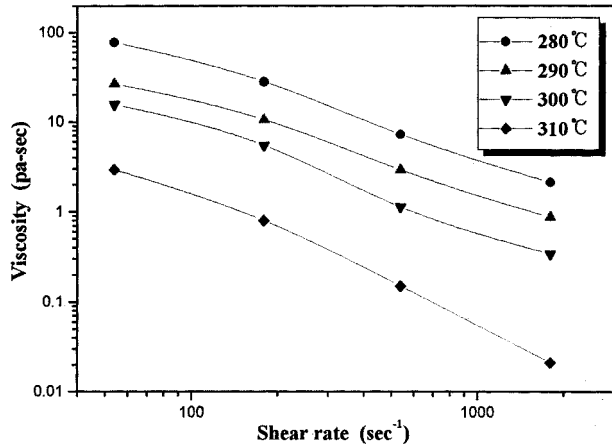


Fig. 2. Viscosity of Pitch-R with respect to shear rate at the different temperature.

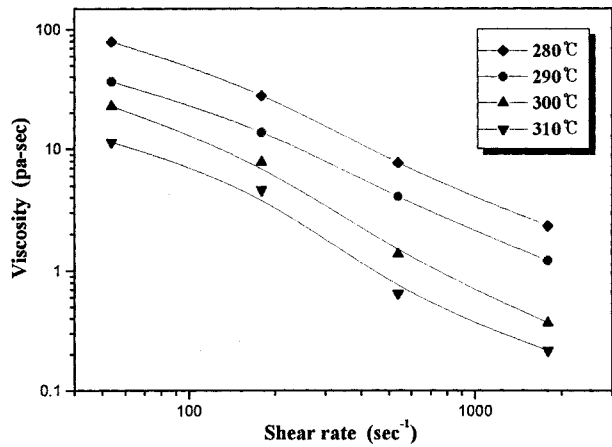


Fig. 3. Viscosity of Pitch-A with respect to shear rate at the different temperature.

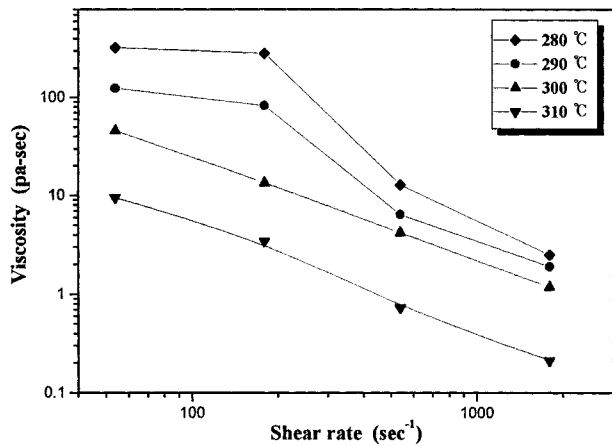


Fig. 4. Viscosity of Pitch-B with respect to shear rate at the different temperature.

Pitch-A는 Pitch-R과 아주 유사한 점도 거동을 보이나 Pitch-B는 290°C 이하에서 매우 높은 점도를 유지하기 때문에 세 가지 피치의 동일 점도를 부여하기 위해서는 310°C 이상의 온도에서 행하여야 함을 알 수 있다.

3-3. 표준피치(Pitch-R)의 방사성

용융 방사시에 가장 큰 변수는 온도, 압력 그리고 권취속도이므로

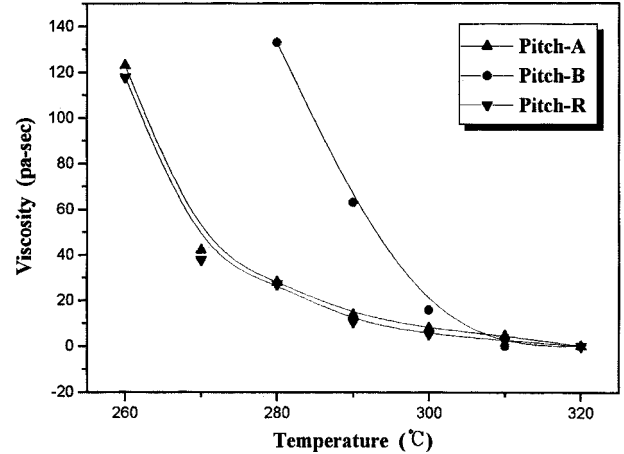


Fig. 5. Viscosity of pitch with respect to temperature at the shear rate of 180 sec⁻¹.

Pitch-R이 3가지 변수에 따른 시간당 방출길이, 생산량 및 draft ratio의 변화를 측정하여 Fig. 6-10에 나타내고 방사성을 분석하였다.

Fig. 6은 온도 및 압력에 따른 섬유 방출 길이를 나타낸 것이다. 연화점과 점도변화에서 알 수 있듯이 동일 온도에서는 압력에 비례하여 분당 방출되는 길이는 길어지고 있다.

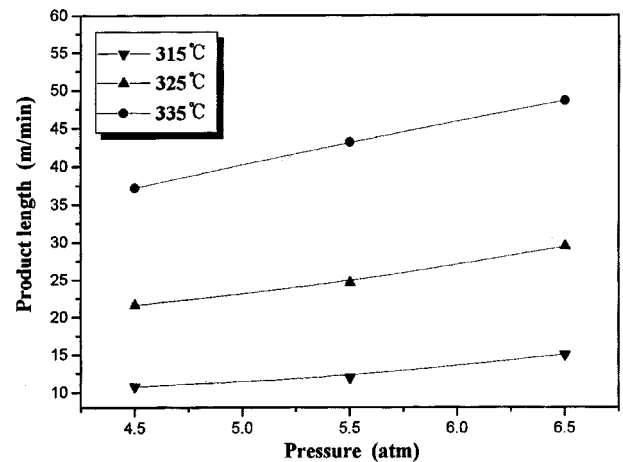


Fig. 6. Average product length of Pitch-R with respect to spinning temperature.

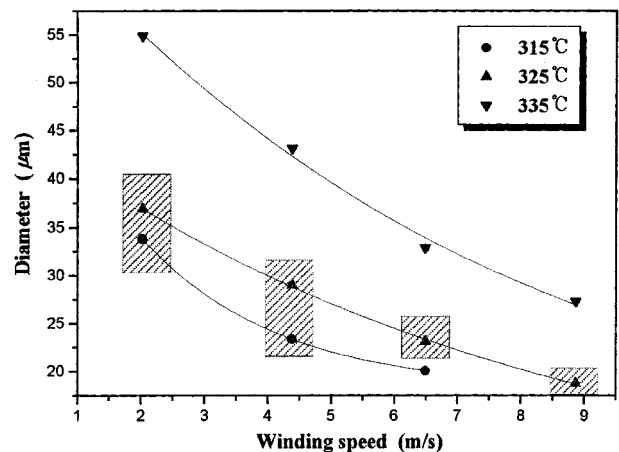


Fig. 7. Diameter of Pitch-R fibers with respect to winding speed.

분당 방출 길이가 크더라도 권취 속도가 같으면 핏치의 방출량만 달라서 섬유가 굵어지며 충분한 연신이 되지 않고 이에 따라 섬유의 배향성이 떨어져 최종 탄소섬유의 기계적 물성치는 매우 낮아지게 된다.

Fig. 7은 방사 온도와 권취 속도에 따른 섬유 직경의 변화이다. 그림으로부터 권취 속도가 커지면 섬유의 굵기가 가늘어짐을 알 수 있다. 빗금으로 나타난 부분은 절사 현상이 일어나지 않고, 권취가 잘 되는 범위를 표시한 것이다. 즉 335 °C에서 방사한 섬유의 지름은 325 °C에서 방사한 것보다 약 1.5배 크고 절사현상이 일어난다. 315 °C에서 방사하면 325 °C에서 방사한 것보다 약간 가늘어지나 권취속도가 크면 절사 현상이 발생하였다. 따라서, 표준 핏치를 20 μm 이하로 절사없이 방사하려면 325 °C가 적절하였다.

Fig. 8는 325 °C의 방사 온도에서 권취 속도와 방사 압력에 따른 시간당 방출 섬유의 생산량을 도시한 것이다. 방출 압력이 클수록 생산량이 증가하고 있다. 권취속도가 클수록 생산량은 감소하나 생산길이는 월등하게 증가하므로 최종 탄소 섬유의 기계적 물성을 고려하여 적정 압력과 권취속도를 제시할 수 있다. Fig. 9에는 권취 속도 변화에 따른 draft ratio를 나타내었다. 섬유의 배향성면에서는 draft ratio가 커야 한다. 그림으로부터 draft ratio는 낮은 압력에서 큰 값을 나타냈지만 또한 절사현상이 발생하였다. 생산성이나 draft ratio를 고려할 때 6.5 atm에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 즉, 생산성, 단면적, 절사 현상을 고려할 때 325 °C에서 6.5 atm의 방사 압력이 가장 적절한 조건임을 알 수 있다.

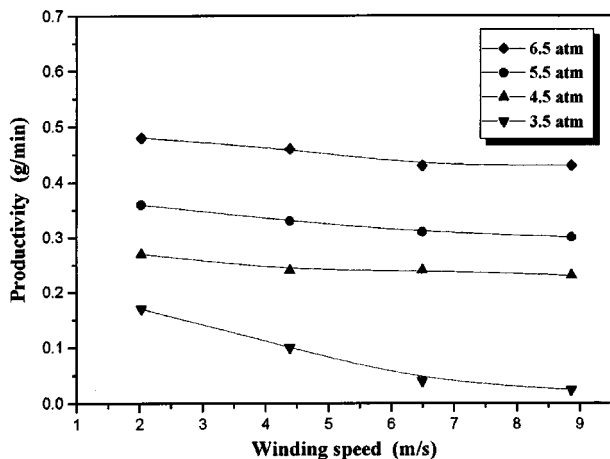


Fig. 8. Productivity of Pitch-R fibers with respect to winding speed at 325 °C.

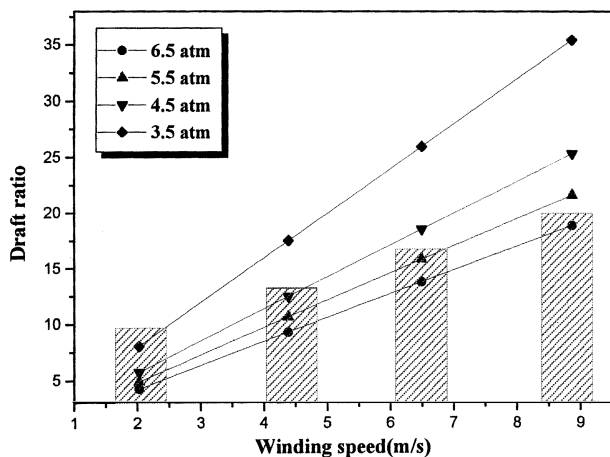


Fig. 9. Draft ratio of Pitch-R fibers with respect to winding speed at 325 °C.

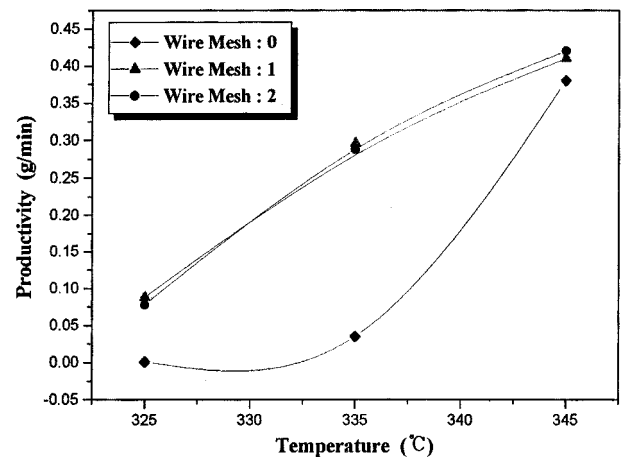


Fig. 10. Productivity of Pitch-B fibers with respect to wire mesh number at 6.5 atm, 2.02 m/s winding speed.

3-4. Ag 함유 핏치의 방사성

Ag 함유 핏치의 방사에서는 Ag가 불순물로 작용하므로 방사가 용이하지 않다. 또한 Ag의 분포가 균일할 필요가 있다. Fig. 10은 wire mesh를 0, 1, 2개 사용했을 때 Pitch-B의 생산량 변화이다. Wire mesh를 사용하지 않을 경우 절사현상이 자주 발생하고 생산량도 적었다. 이는 Ag의 분포가 균일하지 않음을 뜻한다. Ag 분포를 고르게 하고 방사성을 향상시키기 위하여 Spinneret 바로 상부에 스텐인레스 스틸망을 설치하였다. 1개를 설치하였을 때는 망이 핏치를 균일하게 섞어주면서 생산성이 증가하였다. 2개를 사용했을 경우 압력 손실에 의한 느린 방출 속도로 인하여 생산량이 1개 사용시보다 낮거나 비슷한 결과를 보여 1개 사용이 적절함을 알 수 있다.

Table 4에 Pitch-A와 Pitch-B의 온도에 대한 생산량과 방사성을 나타내었다. 우선 표준 핏치의 방사에서 적절한 조건으로 선택된 325 °C와 6.5 atm에서 하였으며 권취속도는 절사 현상이 없는 2.02 m/s를 선택하였다. 방사성은 10분 이상 권취하였을 때 절사 없이 분당 12 m 이상을 생산할 때는 아주 우수(+++)로 분당 6 m 이상은 우수(++)로 3 m 이하의 불량(+)으로 각각 표시하였다.

Pitch-A는 325 °C에서 draft ratio가 표준 핏치와 유사한 값을 보였으나 권취중 자주 끊어지는 현상이 발생하였다. 345 °C에서는 draft ratio가 낮은 값을 나타내며 가끔 절사되고, 권취속도를 높이면 핏치내의 Ag가 이물질로 작용하여 절사현상이 발생하였다. 335 °C에서는 345 °C에서 보다 생산량은 적으나, 10분 이상 절사 현상이 발생하지 않았으며 생산성도 우수하여 방사온도로 적절하였다.

Pitch-B는 325, 335 °C에서는 가끔 절사되었으나 345 °C에서 draft ratio가 Pitch-B와 같은 값을 보여주며 방사성이 좋았다. Pitch-B는 draft ratio

Table 4. Spinnability of Ag-containing pitches

Sample	Temperature(°C)	Productivity(g/min)	Spinnability
Pitch-A	325	0.296	++
	335	0.496	+++
	345	0.696	++
Pitch-B	325	0.088	+
	335	0.296	++
	345	0.408	+++

(+++; excellent, ++; good, +; poor)*

*+++; The length of carbon fibers was longer than 12 m without breakage.

++; The length of carbon fibers was 6-12 m without breakage.

+; The length of carbon fibers was below 3 m without breakage.

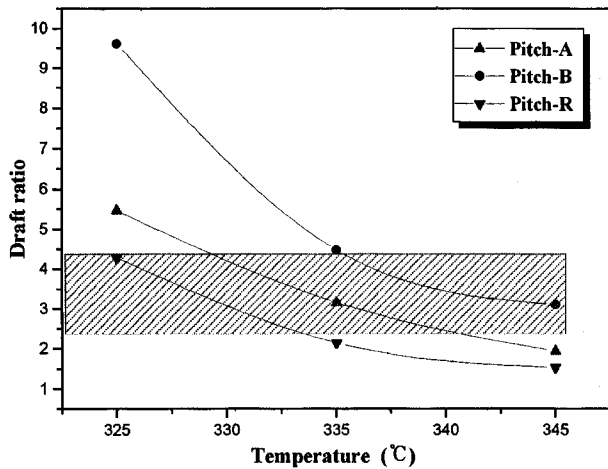


Fig. 11. Draft ratio of fibers for different pitches with respect to temperature at 6.5 atm, 2.02 m/s winding speed.

가 Pitch-A 보다 커서 펫치 섬유에 굵기가 훨씬 가늘었다. 이는 축 방향의 배향이 우수하여 인장강도 등 기계적 물성이 좋은 것으로 예측된다.

Fig. 11는 세 가지 펫치의 방사 온도에 따른 draft ratio를 비교한 것이며 빗금친 상자는 절사 현상이 일어나지 않은 부분을 표시한 것이다. Draft ratio가 3-4.5 사이에서 모두 좋은 방사성을 가짐을 알 수 있다. 즉 Ag의 첨가되는 관계없이 draft ratio를 일정 범위로 유지시켜줌으로써 절사현상 없이 권취가 가능함을 알 수가 있다.

4. 결 론

표준 펫치 및 AgNO_3 를 개질 전(Pitch-A), 후(Pitch-B)에 첨가한 펫치를 용융 방사하는 과정에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ag 포함하지 않은 표준 펫치는 연화점보다 60°C 높은 325°C 에서, 압력은 6.5 atm에서 좋은 방사성을 보여 주었으며, draft ratio가

4-17의 범위에서 방사성이 우수하였다.

(2) Ag를 개질 전에 첨가하는 방법으로는 개질시 AgNO_3 의 열분해로 Ag를 포함하지 않은 펫치와 비교할 때 연화점, 점도의 변화가 없었으나 Pitch-B의 방법으로는 Ag 함량에 비례하여 연화점이 높아지고 점도가 증가되었다.

(3) 335°C , 6.5 atm에서 방사했을 경우 Pitch-A 방법이 Pitch-B 방법보다 방사성과 생산성이 우수하였다. 이는 두 방법간의 점도차이에 기인하며 Pitch-B의 방사 온도를 10°C 높은 345°C 에서 방사함으로써 절사 현상 없이 권취할 수 있었다. 이때 두 섬유의 draft ratio는 약 3.1의 비슷한 값을 보여 주었다.

참고문헌

1. Buckely, J. D. and Edie, D. D.: "Carbon-Carbon Materials and Composites," American Ceramic Society, 1(1998).
2. Donnet, J. and Bansal, R. C.: "Carbon Fibers," Marcel Dekker, 367 (1990).
3. Suzuki, M.: *Carbon*, **32**, 577(1994).
4. Shin, C. S., Kim, K. H., Choi, B. K., Shim, J. W. and Ryu, S. K.: "Proceeding of 24th Conference on Carbon," Charleston, **1**, 356(1999).
5. Shin, C. S., Kim, K. H., Choi, B. K., Shim, J. W. and Ryu, S. K.: "Proceeding of 24th Conference on Carbon," Charleston, **1**, 326(1999).
6. Yang, B. H., Jung, C. H., Kim, J. D. and Ryu, S. K.: "Proceeding of International Symposium on Carbon," Tokyo, Japan, 510(1998).
7. Oya, A., Yoshida, S., Alicaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A.: *Carbon*, **34**, 53(1996).
8. Oya, A., Yoshida, A., Alicaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A.: *Carbon*, **33**, 1745(1995).
9. Li, Ch. Y. and Wan, Y. Z.: *Carbon*, **36**, 61(1998).
10. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N. and Edie, D. D.: *Carbon*, **37**, 1619 (1999).
11. Lee, G. D.: Master Dissertation, Chungnam National Univ., Taejon, Korea (1989).