

탄소/탄소 복합재 매트릭스 전구체로서의 메조페이스 핏치의 제조 및 특성에 관한 연구

정현진 · 임연수

명지대학교 무기재료공학과
(1996년 9월 4일 접수)

Preparation and Characterization of Mesophase Pitches as a Matrix Precursor of Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite

H.J. Chung and Y.S. Lim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received September 4, 1996)

요 약

콜타르 핏치로부터 탄소/탄소 복합재의 함침재용 매트릭스 전구체용 메조페이스 핏치의 연구는 최근에 시작되었다. 불활성 분위기 하에서의 열처리를 통한 메조페이스 핏치의 제조를 본 연구에서는 수행하였다. 시중에 시판중인 콜타르 핏치를 사용하여 메조페이스 핏치를 제조하여 탄소/탄소 복합재 매트릭스용으로 사용이 가능하도록 제조공정을 확립하고자 하였다. 열처리에는 2단계 열처리를 통해, 250°C에서 1차 유지시간을 주어 저 분자량의 화합물을 제거하였고, 2단계에서는 350~450°C의 범위에서 1~2시간 동안 열처리를 통해 메조페이스 핏치를 제조하였다. 콜타르 핏치 및 메조페이스 핏치에 대해서 원소 분석, 탄화수소 분석, 용해도 분석 및 광학현미경을 통한 이방성상의 형성 정도를 측정하였다. 본 연구를 통해서 제조된 메조페이스 핏치의 경우에는 400°C에서 2시간 열처리한 핏치의 경우 구형의 이방성 메조페이스가 30~40% 이내로 함침재용 매트릭스 전구체로서의 조건에 적합하였으나, 400°C보다 낮은 온도 또는 높은 온도의 경우에는 이방성상이 너무 적은 핵이거나, 벌크 상태를 보여 함침재용 매트릭스 전구체로는 적합하지 않았다.

ABSTRACT

A study on mesophase pitch as a matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon (C/C) composite has been recently presented. This study is concerned with the production of mesophase pitch as matrix precursors for C/C composite from coal tar pitch. A commercial coal tar pitch was heat-treated at 250°C for 2 hours to remove low molecular weight fraction from the pitch, then, increasing the temperature of the pitch to between 350~450°C to produce mesophase pitch. The pitch was continuously stirred during this time and nitrogen gas was continuously bubbled through the pitch. Spherical and bulk mesophases were formed in the pitch after heat-treatment. Parent and mesophase pitches were characterized by elemental analysis, coke yield, solubility in tetrahydrofuran and hexane, and an optical microscopy to measure the mesophase content. It was necessary to produce C/C composite that a mesophase pitch with about 30~40 vol% mesophase spherulites can be infiltrated into a fiber preform without a filter effect as a matrix precursor condition. This condition was satisfied with mesophase pitch heat treated at 400°C for 2 hours. The other heat treatment conditions showed the nuclei of mesophase or bulk mesophase which were not satisfied with the matrix precursor condition.

Key words: Mesophase pitch, Coal tar pitch, Carbon/carbon composite

1. 서 론

탄소/탄소 복합재의 매트릭스 전구체로서 메조페이스 핏치의 사용에 관한 연구는 비교적 최근에 시작되었다.

종래의 탄소/탄소 복합재 제조에 대한 연구 결과를 보면 최적의 제조 조건은 화학침착법(chemical infiltration)에 의해서 이루어 졌으나 고가인 단점이 있다. 대체 수단으로 케블수지나 핏치가 액상침착법(melt infiltration)으

로 사용되고 있으나 탄소수율이 낮은 단점을 보이고 있다. 이러한 저 탄소수율은, 탄소/탄소 복합재 제조시 공정의 반복을 야기하였다¹⁾. 그러므로 여러 가지 기준(예: 높은 탄소수율, 흑연화 처리 후 최소의 밀도 변화 및 잘 발달된 흑연구조의 형성)을 통해볼 때, 탄소/탄소 복합재의 매트릭스 전구체로서 메조페이스 핏치가 우수한 성능을 보일 것이라는 판단을 하였다. 그 이유로는 탄소수율을 90% 정도까지도 획득할 수 있으며 메조페이스 자체의 밀도가 1.4~1.5 g/cm³ 정도로 1.2~1.3 정도인 핏치보다 높고, 2400~2500°C의 열처리 후 잘 발달된 흑연구조를 얻을 수 있기 때문이다. 이런 메조페이스 핏치의 제조는 Brooks와 Taylor에 의해서 1968년 최초로 설명된 이래 많은 연구가 이루어져 왔다²⁾. 1980년대 중반 이후 메조페이스를 사용한 탄소섬유의 개발과 탄소/탄소 복합재의 매트릭스로서의 사용에 관한 연구가 행하여지고 있다. 이러한 메조페이스는 석유계 핏치나 석탄계 핏치 같은 것을 열분해할 때 약 400~450°C 사이에서 생성되는 액정(liquid crystal)으로, 광학적으로는 이방성(anisotropy)을 나타낸다³⁻⁵⁾. 메조페이스로의 전이는 핏치를

350~500°C 사이 온도에서 열분해에 의해서 일어난다. Fig. 1은 열처리 동안의 메조페이스 전이를 나타낸 것이다⁶⁾. 핏치의 열처리 동안에, 다응축 방향성 탄화수소(polycondensed aromatic hydrocarbons)가 열분해 및 고분자화에 의해서 형성되고 특징의 방향성을 갖는 다응축 방향성 탄화수소가 형성된다. 이런 방향성의 다응축 탄화수소가 층(layer)을 이루면서 축적되면, 비로소 구형의 메조페이스가 형성된다. 계속적인 열처리에 의해서, 구형의 메조페이스는 벌크 메조페이스로 합쳐진다. 구형 메조페이스의 구조는 방향족 분자들이 평행한 층을 형성하는 층상 구조로 만들어져 있다. 벌크 메조페이스는 구형 메조페이스의 합체 현상에 따라 연속적인 이방성의 상이 형성된다. 이런 벌크 메조페이스는 약 500°C의 온도까지 유동성을 유지하고 있어 변형이 가능하다^{6,7)}. 메조페이스는 흑연화가 가능한 탄소 구조로써 판상구조를 갖는 매우 큰 다응축화(polycondensed)된 방향족 분자들의 제한적인 집합체이다. 핏치 속에 존재하는 작은 지방성(aliphatic)의 side chain들이 열적으로 분해되면서, 방향족의 free radical들이 생기게 된다. 이런 방향족 free

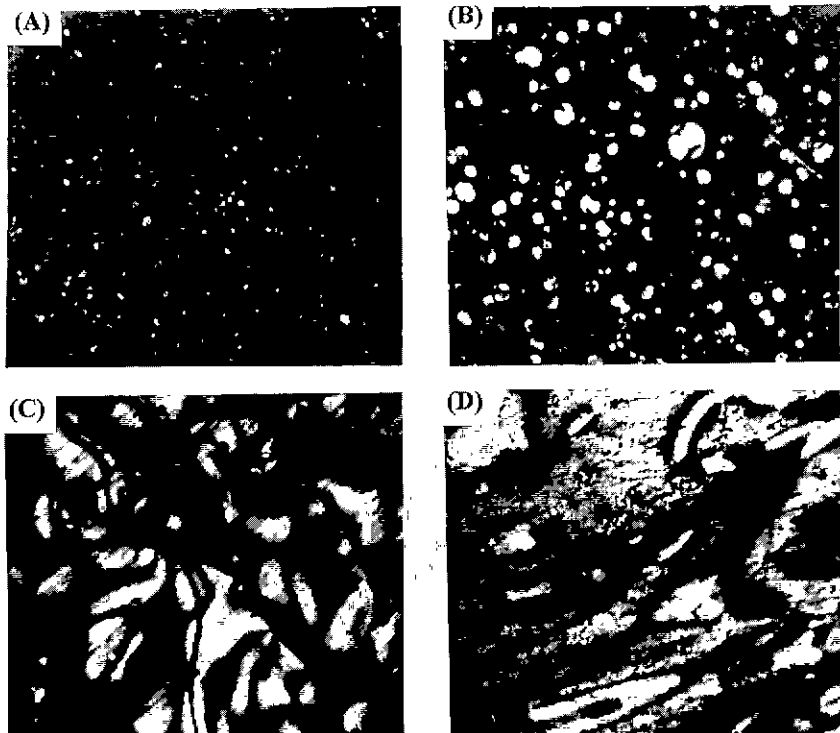


Fig. 1. Transformation of mesophase:

(A) Nucleation of mesophase spherules: (B) Growth of mesophase spherules: (C) Coalescence of mesophase spherules: (D) Bulk mesophase.

radical들의 결합으로부터 메조페이즈 합성이 시작된다. 또한 이때 분해된 휘발 성분들이 탄소 구조를 떠나기 전에 다른 site에서 또 다른 옹축 반응을 일으키기도 한다. 고립된 메조페이즈는 등방성의 핏치에 구형으로 나타나며, 점진적으로 그 크기가 커져서 구형의 입자가 합쳐져서 disclination을 갖는 균질한 벌크 메조페이즈를 형성한다. 그러므로 메조페이즈의 형성과 성장은 화학적으로는 다응축의 방향족 화합물의 형성이며 물리적으로는 우선방향(preferred orientation)을 갖는 lamella 형태의 분자 배열의 형성이다^{6,7}. 메조페이즈 합성은 화학반응의 복잡성 때문에 열분해 과정 동안의 각각의 화학적 메커니즘을 설명하기는 불가능하다. 전체적으로는 평균 분자량의 증가를 통하여 알 수 있다. 메조페이즈의 형성에 영향을 주는 인자로는 온도와 유지시간(soaking time)인데, 이는 액상에서의 분자의 유동성(fluidity)과 확산(diffusion) 때문이다. 가열 속도 또한 메조페이즈 형성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 열처리 과정에서 메조페이즈의 전이는 Fig. 1에서 보듯이 1) 메조페이즈 핵 형성(발아), 2) 메조페이즈 핵의 성장(구형의 메조페이즈 형성), 3) 구형 메조페이즈의 합체(coalescence), 4) 벌크 메조페이즈로의 전이로 일어난다.

메조페이즈는 액정인데, 액정을 형성하는 물질은 보통 길고 막대 모양을 한 분자들이다. 막대 모양의 액정분자들은 액체 상태에서조차도 일렬로 배열하려는 경향을 나타낸다. 그러나 액체 상태에서의 이러한 규칙적인 배열은 짧은 거리에서만 이루어지고 전체적으로는 불규칙적인 배향을 한다⁸. 여러 형태의 액정중에서도 nematic상의 액정이 구조가 비교적 간단한데, 핏치로부터 형성된 메조페이즈가 이에 속한다. Nematic 액정에서 분자들은 특정한 방향으로 배향하지만 그들의 중심은 보통의 액체에서처럼 무질서하게 분포되어 있다. 액상의 특징은 먼 거리에 걸쳐 분자들이 알짜 배향을 하는 것이라 할지라도 모든 분자들이 정확히 같은 방향으로 배향하는 것은 아니다. 각각의 분자들은 서로 배향이 다를 수 있으며 단지 평균적으로만 분자들이 한 방향으로 위치하려는 확률이 큰 것이다. 즉, 액정은 고체와 같이 질서적인 배향을 보여주지만 액체와 같이 분자 중심은 무질서하게 분포되어 있다. 하나의 액정이 가지는 특정 배향은 그것이 접하고 있는 표면의 위치와 성질 그리고 약한 전기장이나 자기장에 대단히 민감하다. 이와 같이 액정은 순수한 액체와 결정의 중간적 성질을 가진 물질의 상태를 말한다. 그러나, 메조페이즈는 전통적인 nematic 액정과 2가지 면에서 다르다⁹. 첫째는, 메조페이즈는 냉각을 하여도 결정화되지 않고, 유리 상태까지 고형화하

는데 이때 결정의 방향 순서에는 변화가 없다. 즉 메조페이즈는 온도가 낮아지면 액정내의 특정한 분자 배열을 유지하면서 구성 분자들의 유동성(mobility)만이 감소하게 된다. 두 번째는, 메조페이즈는 nematic-isotropic 전이를 하지 않는다. 즉 메조페이즈는 상전이나, 조성의 변화가 일어나기 전에 열분해가 먼저 일어난다. 결론적으로 말해, 메조페이즈는 안정한 구조이고, 만일 메조페이즈-액상 전이온도 이상으로까지 가열되지 않는다면 한번 형성된 메조페이즈는 등방성 액상(isotropic liquid)으로 전이하지 않는다⁶⁻¹⁰.

핏치로부터 메조페이즈의 성장은 분자의 크기, 평면 구조(planar configuration)와 이런 분자들의 농도 그리고 열처리 온도와 유동성에 의해서 좌우된다. 핏치에서 메조페이즈 형성시 두 가지의 중요한 인자는 분자 단위의 크기(size of the molecular unit)와 이것들의 평면성(planarity)이다. 이 때 분자 단위의 크기는 1000 amu 이상이어야 한다¹¹. 만일 분자 단위의 크기가 작거나 또는 분자 단위의 범위가 충분하지 못하면, van der Waals 결합력이 약해 핏치의 빠른 분해를 막지 못하게 된다. 분자들이 충분한 면구조를 갖지 못하거나 또는 면구조가 아닌 경우엔 van der Waals 결합력을 최대화할 수 없기 때문에 분자들이 서로 충분히 근접하여 안정한 회합(association)을 할 수 없다.

메조페이즈의 평균 분자량은 약 1000 amu 정도이고, 콜 타르 핏치로부터 형성된 메조페이즈의 분자 구조는 석유계 핏치로부터 형성된 메조페이즈보다 방향성(aromaticity)이 큰데, 그 이유는 콜 타르 핏치가 지방성의 side chain들이 석유계보다 적어 최밀 구조를 갖기 때문이다.

비록 메조페이즈를 형성하는 층상 분자의 조성이나 구조가 메조페이즈 형성에 대단히 중요치는 않지만, 초기 및 중간 단계의 분자들의 화학적 반응성은 메조페이즈의 점도와 구형 메조페이즈의 합체(coalescence) 현상에 큰 영향을 준다. 결과적으로, 메조페이즈가 성장하게 되면 유동성이 적어지고, 접촉점에서 합체 현상이 일어난다. 이런 점도 문제는 이방성 구조의 광학 구조(optical texture)에 큰 영향을 미친다. 높은 점도는 mosaic의 광학 조직을 형성하고, 낮은 점도의 경우에는 domain 형태의 조직을 보인다. 이렇듯 메조페이즈의 광학적 조직의 차이는 단지 점도의 차이에만 직접적인 관계가 있다. 등방성 탄소인 콜 타르 핏치 또는 석유계 핏치는 매우 작은 결정학적인 순서(order)를 보인다. 약 1~5 nm 정도의 결정들이 층상구조를 보인다. 반면에, 이방성 탄소의 경우에는 약 500 nm~500 μm 정도의 층상분자 구조를

보인다^{5,11-13}. 이런 메조페이스는 퀴놀린 같은 강한 용매에도 녹지 않는 성질을 보인다. 이런 광학적인 이방성을 갖는 메조페이스는 탄소섬유의 전구체 및 탄소/탄소 복합체의 매트릭스 전구체로 사용된다.

2. 실험방법

메조페이스를 형성하기 위한 원료핏치로는 정우석탄 화학(주)의 콜 타르 핏치(JWCTPAR)를 사용하여 다음과 같은 실험을 통하여 분석하였다. 밀도는 일본의 Mirage사의 electronic densimeter(모델명: SD-120L)를 사용하여 측정하였다. 핏치의 연화점 측정은 Mettler방식에 의해 Mettler사의 FP-80을 사용하여 ASTM D3140-87에 따라 측정하였다. 시편 컵에 핏치 분말을 넣은 후 이것을 measuring cell의 cartridge assembly에 장착한 뒤, 열선을 이용하여 분당 2°C/min의 승온속도로 가열하면서 cell body에 꽂힌 열전대로 온도를 측정하였다. 이때 핏치의 연화점은 시편 컵의 하부 20 mm 지점을 통과하는 빛을 이용하여 광센서에서 자동으로 측정하도록 되어 있다.

핏치의 원소분석(C, H 및 N)은 Carlo Erba사의 EA-1108을 사용하여 측정하였다. 핏치에 함유된 불순물은 유도 결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICP: Atom Scan 25)에 의하여 측정하였다. 핏치의 용매에 대한 용해도의 측정은 quino-line 용해도는 ASTM D2318-86에 준하였다. 100 메쉬 이하로 분쇄한 0.5 g의 핏치 분말을 둥근 바닥의 소형 플라스크에 넣고 25 ml 퀴놀린을 넣은 후 교반하면서 가열하여 75±5°C로 유지하였다. 가열되어 증발되는 용매는 플라스크 상부에 연결된 컨덴서를 이용하여 다시 플라스크 안으로 회수하였다. 20분간 가열한 뒤 용액을 filtering crucible에서 여과하였다. 용매가 완전히 여과된 후 소량의 퀴놀린, 톨루엔 및 아세톤을 연속적으로 가하여 세척 여과시킨 후, filtering crucible을 110°C로 유지된 진공 오븐에서 건조시키고 다시 데시케이터에서 24 시간 건조한 뒤 무게를 달아 quinoline 불용분(QD)을 측정하였다.

톨루엔 용해도는 soxhlet 추출법을 사용하여 측정하였다. 핏치를 100 메쉬 이하의 크기로 분쇄한 다음 1g을 달아 놓고, 수분을 완전히 제거한 extraction thimble filter (cellulose, 직경 28 mm, 높이 100 mm)에 넣고, condenser, soxhlet extraction tube 및 flask extraction heater로 구성된 soxhlet 추출장치에서 8시간 이상 추출하였다. 추출이 끝나면 용매가 완전히 식은 다음 추출장치를

Table 1. Mesophase Formation Conditions.

Sample	Heat treated conditions				N ₂ gas (cc/min)
JWCTPAR	None-heat treated				
MESO 1	2h	2h	1h	2h	800
	RT→250°C→250°C→350°C→350°C				
MESO 2	2h	2h	1h	2h	800
	RT→250°C→250°C→400°C→400°C				
MESO 3	2h	2h	1h	2h	800
	RT→250°C→250°C→430°C→430°C				
MESO 4	2h	2h	1h	2h	800
	RT→250°C→250°C→450°C→450°C				

분해하고 thimble filter를 꺼내어 110°C로 가열된 진공 오븐에 넣은 후 진공 펌프를 이용하여 1 torr 정도까지 감압하고 1시간 이상을 유지하여 용매를 완전히 제거하였다. 이를 데시케이터 안에서 24시간 이상 건조시키고 무게를 달아 불용분의 수율을 측정하였다. 코크스 수율은 원료핏치를 분쇄하여 TGA(Du Pont 2100)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 질소를 70 ml/min 흐르게 하면서 승온속도를 10°C/min으로 하여 1000°C까지 가열하면서 측정하였다.

메조페이스 핏치는 고온반응기를 사용하여 분석된 JWCTPAR 핏치로부터 제조하였다. 열처리하는 2단계 열처리 방법으로, 열처리 조건은 상온에서 250°C까지는 2시간에 승온하였고, 250°C에서 2시간 유지한 후 350°C 또는 450°C까지 1시간 동안에 승온하였다. 이 온도들에서 1시간에서 부터 2시간까지 유지한 후 상온으로 냉각하여 구형의 메조페이스 핏치를 제조하고자 하였다. 질소 가스는 130°C부근에서 부터 800 cc/min으로 넣어 주어 가열에 따른 핏치의 산화를 막아 주었고, 이 온도에서부터 교반을하여 주었다. 250°C에서 첫번째 soaking 시간을 준 것은 핏치로부터 저 분자량의 저비등점 물질들을 제거하기 위함이다. 350°C 부터 450°C 사이에서의 두번째 soaking 시간은 메조페이스로의 전이를 이루기 위해 만들어진 것이다. 이렇게 만들어진 메조페이스 핏치는 산화를 방지하기 위해 질소 분위기에서 150°C까지 냉각된 후, 질소 가스의 제거와 동시에 고온반응기의 뚜껑을 열어 메조페이스 핏치를 급랭시켰다. 이렇게 제조된 메조페이스 핏치의 제조 조건들을 Table 1에 자세히 표시하였다. 메조페이스 핏치에 대해서도 연화점을 측정하였고, CHN분석을 통한 원소 분석을 수행하였고, TGA를 통해 탄소수율을 그리고 편광 광학현미경(Leica,

WILD MPS52, Mercury lamp, Kodak Ektachrome ASA 1000 film)을 통한 메조페이즈의 존재유무와 양을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

JWCTPAR에 대한 분석 결과는 Table 2에 표시하였는데, 밀도는 1.27 g/cm³이고 연화점은 115.9°C였다. 원소 분석 결과 핏치의 주성분인 탄소가 92.50%이고, 수소가 4.67%이고, 그 외에 질소(1.10%)와 황(0.46%)이 존재하였다. 이로부터 C/H의 비율이 1.65임을 알 수 있다. 핏치의 용매에 대한 용해도는 퀴놀린 불용분(QI)가 8.3%

존재하였다. 톨루엔 불용분(TI)은 29.1%였는데, 이로부터 β-resin(즉, TI-QS) 성분이 20.8%임을 알 수 있었다. TGA 분석 결과, 1000°C에서의 질소 분위기 하에서의 탄화수율은 42.8%였다. 핏치에 포함된 대표적인 불순물을 유도 결합 질량분석기에 의하여 분석한 것을 Table 3에 나타내었다. 특히 Si, Ca, Fe가 100 ppm 이상으로 많이 존

Table 3. Impurities of JWCTP by ICP Analysis (unit: ppm).

Si	Ca	Fe	Al	Cu
230	130	100	90	<1

Table 2. Basic Properties of JWCTP.

Density (g/cm ³)	S/P (°C)	Element analysis				T. I. (wt. %)	Q. I. (wt. %)	Coke yield (wt. %)
		C	H	N	S			
1.27	115.9	92.5	4.67	1.10	0.46	29.1	8.3	42.8

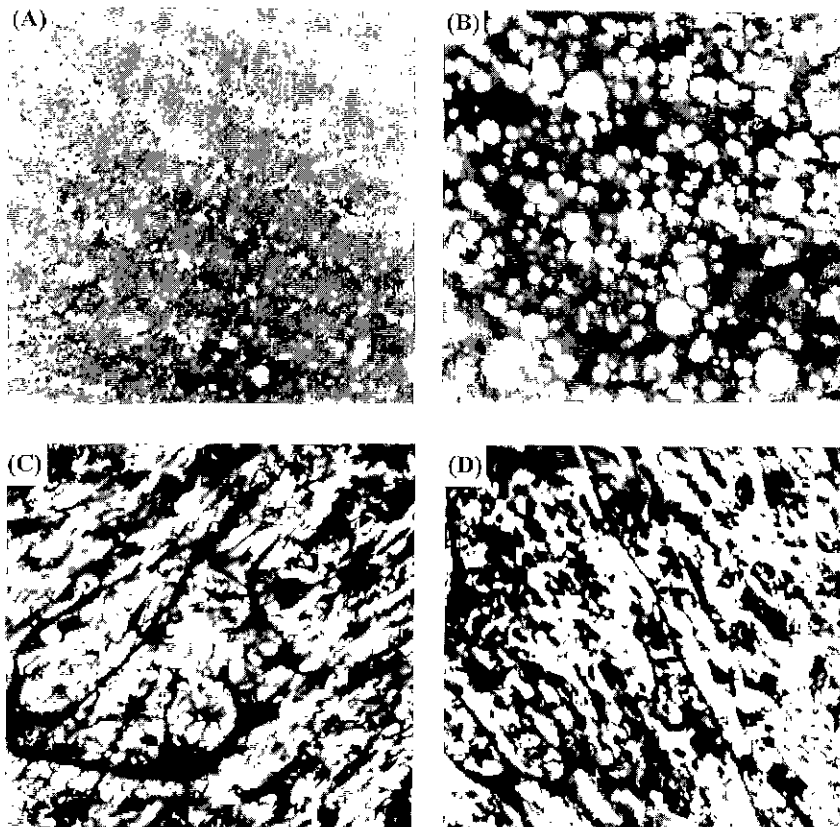


Fig. 2. Mesophase microstructures after various heat-treatments (X200).

(A) MESO 1 (B) MESO 2 (C) MESO 3 (D) MESO 4

Table 4. Results of CHNOS Analysis on the JWCTPAR and Mesophase Pitches.

Sample	C	H	N	O	S	C/H
JWCTPAR	92.50	4.67	1.10	1.27	0.46	1.65
MESO 1	93.57	4.02	1.07	0.85	0.49	1.94
MESO 2	93.71	3.92	1.00	0.89	0.48	1.99
MESO 3	94.23	3.55	0.97	0.83	0.42	2.21
MESO 4	94.30	3.47	1.00	0.83	0.40	2.26

제하였는데, 이것은 JWCTPAR이 제철소의 콜 타르로부터 제조되었기 때문이다.

편광현미경으로 관찰된 메조페이스 핏치의 이방성상(anisotropic phase)을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2-(A)는 350°C에서 열처리한 시편인데 아주 작은 구형의 메조페이스가 많이 생긴 것을 볼 수 있다. Fig. 2-(B)는 400°C에서 열처리 한 것인데 350°C에서 보다 구형의 메조페이스 갯수가 더 많이 생성되었고, 성장하여 지름이 더 커진 것을 알 수 있다. Fig. 2-(C)와 (D)는 430 및 450°C에서 열처리하여 형성한 메조페이스인데, 앞서 형성됐던 구형의 메조페이스가 합체(coalescence) 현상을 보여 벌크 메조페이스로 전이했음을 알 수 있다.

제조된 메조페이스 핏치를 사용하여 CHNOS 분석을 실시하여 Table 4에 나타냈다. 분석 결과를 보면 메조페이스를 형성시킴으로써 C/H 비가 JWCTPAR보다 크게 커짐을 알 수 있다. 이것은 열처리 과정에서 방향족보다는 지방족의 열분해가 많이 일어났고, 상대적으로 방향족은 열중합을 했음을 입증하고 있다. MESO 1에서부터 MESO 4까지를 비교해 보면 메조페이스 형성 온도가 350°C에서 400°C를 거쳐 430°C로 변함에 따라 C/H비가 1.94에서 2.26으로 높아짐을 알 수 있다. 이런 현상은 메조페이스 형성 온도가 높아짐으로써 방향족 C-H분자들의 축합반응이 더욱 많아지기 때문이다. 특히 메조이스가 벌크 형태를 갖는 430°C이상 열처리된 MESO 3의 경우에는 C/H비가 2.21을 넘어섰다. 이로부터 C/H의 비가 2.0 정도의 값을 갖을 때 구형의 메조페이스가 만들어짐을 알 수 있었다.

메조페이스 핏치의 연화점의 변화를 Table 5에 나타내었다. 연화점은 제조 공정의 Table 5 변화에 대해서 가장 변화가 많이 일어났다. JWCTPAR의 경우 115.9°C였다. 구형의 메조페이스를 나타낸 MESO 1과 MESO 2의 경우에는 각각 168.1°C와 189.2°C를 나타냈다. 벌크 형태의 메조페이스를 나타낸 MESO 3과 MESO 4의 경우에는 300°C 이상을 나타냈다. 이로부터 연화점은

Table 5. Softening Point Changes after Mesophase Formation.

Sample	Softening point (°C)
JWCTPAR	115.9
MESO 1	168.1
MESO 2	189.2
MESO 3	300
MESO 4	325

Table 6. Carbonization Yields of the Mesophase Pitches at 100°C in N₂ Atmosphere.

Sample	Cokes yield (%)
JWCTPAR	42.8
MESO 1	49.88
MESO 2	55.03
MESO 3	80.24
MESO 4	81.6

메조페이스 형성 온도 및 시간에 따라 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 이는 열처리에 따른 핏치 내에 존재하던 저 분자량 화합물의 열분해 및 중합에 의한 메조페이스 형성에 따른 nematic 형태의 액정의 형성에 따른 것이다. 또한 연화점은 핏치를 매트릭스용 함침재로 사용시 가장 중요한 인자인 점도에 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 연화점이 168.1°C 및 189°C인 MESO 1 및 MESO 2 핏치는 함침재로의 사용이 가능하지만 300°C 이상인 MESO 3과 MESO 4 핏치의 경우에는 함침온도를 400°C 이상으로 높여야하고, 또한 이로 인한 함침 온도 영역이 너무 좁아져서(함침온도가 상대적으로 고온이어서 점도의 급상승으로 인해) 함침이 불가능하다. 또한 이들은 벌크 상태의 메조페이스를 보이고 있어, 복합체에 함침이 직조된 섬유에 의한 필터효과로 인해 함침이 불가능하다고 알려져 있다¹⁾.

TGA를 사용하여 코크스 수율(cokes yield)을 측정하였다. Table 6은 메조페이스 핏치의 코크스 수율을 표시한 표이다. JWCTPAR의 경우에는 코크스 수율이 42.8%를 나타내었다. JWCTPAR과 비교하여 볼 때 메조페이스 핏치의 경우 수율의 향상이 열처리 온도에 따라 49.88%부터 81.60% 까지 증가하였다. 이는 이미 언급한 경우처럼 저 분자량 화합물의 열분해 및 중합에 의한 메조페이스 형성에 따른 액정의 형성에 의한 것이다. 함침용 핏치로 사용이 가능한 MESO 1과 MESO 2의 경우에는 약 8~13% 정도의 수율이 향상됐는데, 이로부터 메조

페이스 핏치를 매트릭스용 함침재로 사용하면 탄화수율의 증가에 따른 효과로 인해 C/C 복합재의 제조공정의 단축 또한 예상할 수 있다. 그러나 MESO 1의 경우 탄화수율 차이가 JWCTPAR과 불과 8%여서 공정단축에 큰 영향을 주기는 어려울 것이므로, 13% 정도의 차이가 나는 MESO 2가 함침용 메조페이스 핏치로는 가장 적당한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

2단계 열처리법에 의한 탄소/탄소 복합재의 함침재로서 콜 타르 핏치의 열처리에 의한 메조페이스의 형성은 350°C 및 400°C에서 구형의 메조페이스를 보였고, 430°C에서는 이들의 합체 및 벌크 메조페이스의 존재를, 그리고 450°C에서는 벌크 메조페이스를 나타내었다. 350°C에서 열처리로 만들어진 메조페이스 핏치는 너무 적은 양의 이방성을 보였고, 430°C 이상에서 열처리된 핏치는 합체 현상 및 벌크 형태의 이방성을 보여 복합재의 함침재로의 사용엔 부적합하였다. 그 이유는 JWCTPAR과 물리적인 성질 차이가 없거나, 또는 연화점이 높아져 함침 효율 및 함침온도의 제한을 크게 받기 때문이었다. 또한 벌크상인 경우에는 탄소섭유에 메조페이스 함침이 섬유구조물의 구조에 의한 필터(filter) 역할을 하여 함침효율이 낮아질 수 있기 때문이다. 400°C 열처리 조건의 시편은 모두 30~40% 정도의 구형의 이방성의 메조페이스들을 나타냄을 확인하였다. 또한 1000°C에서의 탄화수율은 55.03% 정도이었다. 또한 함침용 핏치로 가장 중요한 연화점의 경우 189.2°C임을 알 수 있다. 이로부터 2단계 열처리에 의한 400°C에서 형성된 메조페이스 핏치가 C/C 복합재의 매트릭스용 함침재로 가장 적합하였다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소와 대우중공업(주)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 본 연구에 많은 도움을 주신 금오공대의 조동환 교수님과 전자부품연구소의 송병석 선임연구원님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Christ and K.J. Huttinger, *Carbon*, **31**, 731 (1993).
2. J.D. Brooks and G.H. Taylor, "The Formation of some Graphitizing Carbons," *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker, Jr., ed., (Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1968) Vol. 4, P. 243.
3. L.S. Singer, U. S. Patent No. 4005183 (1977).
4. E.R. McHenry, U. S. Patent No. 4026788 (1977).
5. R.J. Diefendorf and D.M. Riggs, U. S. Patent No. 4208267 (1980).
6. Y.S. Lim, Ph. D. Dissertation, Clemson University, Clemson, SC, (1991).
7. K.-H. Kochling, B. McEnaney, F. Rozploch, and E. Fitzer, *Carbon*, **20**, 445, (1982).
8. K.-H. Kochling, B. McEnaney, F. Rozploch, and E. Fitzer, *Carbon*, **21**, 445, (1983).
9. H.-G. Elias, *Macromolecules*, (Plenum Press, N.Y., 1984), 2nd Ed., Vol. 2, Ch. 25.
10. B. Rand, *Fuel*, **66**, 1491 (1987).
11. B. Rand, *Carbon '88*, Preceeding of an International Conference on Carbon (Edited by B. McEnaney and T. J. Mays), University of Newcastle upon Tyne, UK, 52 (1988).
12. J.L. White, "The formation of microstructure in graphitizable materials," *Progress in solid state chemistry*, J. O. McCaldin and G. Somorjar, ed., (Pergamon Press, Oxford, 1975), Vol. 9, P. 59.
13. S. Otani, *Carbon*, **3**, 31 (1965)