

산화된 PAN 섬유-페놀 수지 복합체의 탄화

주 혁 종
충남대학교 고분자공학과
(1987년 6월 24일 접수)

A Study of Carbonization of Phenolic Resin Reinforced with Oxidized PAN Fibres

Hyeok-Jong Joo

Dept. of polymer Sci. and Eng., Chungnam National University, 300 Daejeon, Korea
(Received June 24, 1987)

요 약 : 페놀수지와 산화된 PAN 섬유로부터 단일방향 green composite를 적층 성형하였다(섬유분율; 48.8vol.%). 그리고 이 composite을 가열속도 5°C/hr로 최종 탄화온도가 400, 600, 800 및 1000°C 까지 불활성 분위기에서 탄화했다. 본 실험에서 사용한 섬유는 230°C로 4시간 동안 공기순환식 건조기에서 부분적으로 산화처리된 PAN 섬유이다. 탄화된 composite 의 단면을 SEM 으로 관찰하였으며, 이 composite 들이 탄화되는 동안 400°C 이하에서 섬유와 수지의 경계면에 화학반응이 일어났음을 보였다. 또한 1000°C 까지 탄화된 composite 속에 보강된 섬유에서 많은 crack이 관찰되었으며, 이것은 탄화될때 발생하는 분해기체가 섬유와 기질사이로 방출되지 못하고 섬유의 축을 따라 나왔음을 시사한다.

Abstract : Unidirectional fibre-resin composites were fabricated from the phenolic resin and the oxidized PAN fibres(48.8 vol.%), and the composites were carbonized by heating up to 400, 600, 800 and 1000°C at the same heating rate of 5°C/hr. The oxidized PAN fibres were prepared by being partially oxidized at 230°C for 4 hrs in a forced air oven. The cross-sections of the carbonized composites were observed by SEM. The SEM showed that a chemical reaction apparently took place from below 400°C at interface of fibre and resin during the carbonization of the composites. A lot of cracks were observed at reinforced fibres in the composites which were carbonized up to 1000°C. From the results, it was suggested that pyrolysis gas came out not from between fibre and matrix interface but along the axis of the fibre.

서 론

탄소-탄소 복합재료는 고급 고온 재료로서 알려져 있으며 이들의 응용성은 항공기 재료, 고온로 가열체, 터빈 blade, 고온 공업재료, 자동차

공업, 특수 군사용 장비 및 의학재료등 다양하며 계속 새로운 용도가 개발되고 있다.^{1,2} 이들 재료는 주로 수지의 matrix-precursor에 탄소섬유 또는 흑연섬유를 보강하여 성형시킨 green composite를 탄화하여 만든다.³⁻⁵ 탄화 과정에서 기질 재

료의 수축에 의해 보강된 탄소 섬유는 손상을 받게되며, 또한 기질과 섬유의 결합이 잘 이루어지지 못하게 되므로, 재료의 물성을 저하 시키는 원인이 된다. 공기중에서 산화된 PAN(polyacrylonitrile) 섬유의 구조는 ladder polymer 형태로 Clarke는 질소 원자의 대칭 장소에 -OH 기가, Watt는 -C=O 기가 존재하는 구조를 제안했다.⁶ 또한 Standage는 에테르 형태로 산소가 존재한다고 제안했다.⁷

이러한 산화된 PAN 섬유를 기질인 페놀수지와 열처리하는 동안 화학반응을 기대할 수 있다. 또한 산화된 PAN계 섬유(SAF: special acrylic fibre)는 1300°C까지 불활성 분위기에서 탄화되는 동안 35% 이상을 수축한다.⁸ 기질인 페놀수지에 탄소섬유가 보강된 재료를 탄화하였을 경우, 탄소섬유는 적어도 1300°C 이상에서 탄화해서 얻은 것으로 더 이상의 탄화가 일어나지 않지만 기질은 많은 수축을 하게 된다.

그러나 산화된 PAN 섬유가 보강 되었을 때는 탄화하는 동안 전자와는 다른 현상이 일어날 것으로 예측된다. 그러므로 본 연구에서는 산화된 PAN 섬유를 페놀수지에 보강하여 green composite을 성형하고 이 재료가 탄화하는 동안 이들 사이의 계면과 물성변화를 조사하였다.

실 험

재 료

실험에 사용된 섬유는 PAN (polyacrylonitrile) 섬유로서, 영국 Hysol Grafil Ltd.에서 SAF 라는 상품명으로 Acrylonitrile 93%, Methylacrylate 6% 그리고 Itaconic acid 1%인 삼원 공중합체이다. 이 섬유는 12,000 filaments 이며, 공기중 230°C에서 4시간 산화시킨것을 보강제로 사용하였다.⁹ 이 섬유를 본 연구에서는 산화된 PAN 섬유로 칭한다. matrix-precursor로서는 Bakelite GmbH에서 생산된 novolak형 페놀수지를 사용하였다.

성 형

Prepreg는 산화된 PAN 섬유와 페놀수지 50% 폴리머 제11권 제5호 1987년 10월

메탄올 용액을 사용하여 Joo¹⁰가 제작한 장치에 의해 제조 하였다. 섬유의 배향은 단일 방향, 성형품의 두께는 2mm되게 성형하였다. 성형시에 mold의 온도는 상온에서 부터 90°C까지 서서히 승온하고 이온도에서 가압하여 성형품의 두께를 조절 하였으며 105°C에서 1시간 다시 170°C에서 2시간 가압하였다.

탄 화

성형된 green composites를 상온에서 부터 400°C, 600°C, 800°C 그리고 1000°C 까지 각각 관상로에서 아르곤 분위기로 하여 가열속도 5°C/hr로 가열탄화 하였다. 또한 산화된 PAN 섬유도 최종 열처리 온도(탄화온도)에 따라 그 물성변화를 조사하기 위하여 전자와 같은 탄화실험을 하였다.

SEM 관찰

시편에서 기지와 보강된 섬유의 경계면을 관찰하기 위하여 시편의 단면을 연마하고, orthophosphoric acid 50ml에 중크롬산 칼리 10g을 용해시킨 용액에 연마된 시편을 넣고 150°C에서 30분간 에칭한후 물로 세척 건조한 것을 금으로 표면 코팅하여 SEM으로 관찰하였다.

섬유의 밀도는 xylene과 dibromoethane의 혼합용액으로 밀도구배관 원리를 이용하여 측정 하였다. 복합재료의 밀도는 pycnometry법으로 측정하였다. 또한 기계적 물성은 DIN 51901, 29971 그리고 53452 규격에 의해 Instron으로 측정하였다.

결과 및 고찰

최종 탄화 온도에 따른 물성 변화

성형된 green composites와 산화된 PAN 섬유를 최종 열처리된 온도에 따라서 단면의 수축율을 측정한 결과 Fig.1과 같이 나타났다. 산화된 PAN 섬유의 직경은 탄화전에는 10.409 μ m이었으나, 계속 높은 온도에서 탄화처리 하므로써 섬유축에 존재하는 수소, 산소 그리고 질소 원자들이 탈리되어 여러가지 간단한 기체를 방출하므로

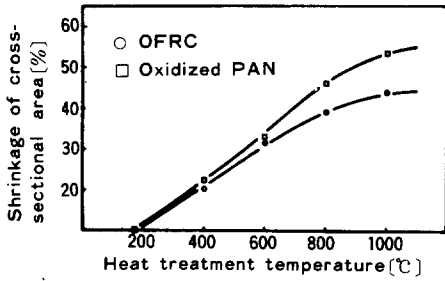


Fig. 1. Shrinkage of cross-sectional area vs heat-treatment temperatures. OFRC, oxidized PAN fibre reinforced composite.

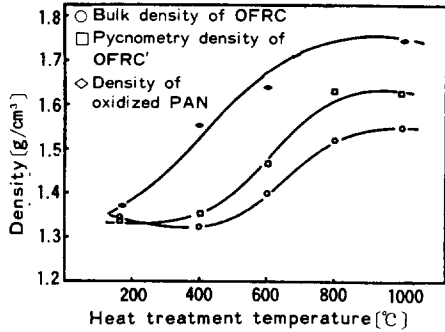


Fig. 2. Change of density vs heat-treatment temperature curves.

수축을 하게 되어, 1000°C 까지 탄화하였을 때는 섬유 단면의 수축은 7.090 μ m에 이르렀다. Fig.1에서와 같이 섬유 단면의 수축은 800°C 까지 직선 변화를 하고 있으나, 그 이상에서는 완만한 변화를 보이고 있다. 이것은 섬유가 300°C 이상에서 급격한 열 분해반응이 일어나 암모니아, 질소, 물, 탄산가스, 메탄 그리고 일산화탄소 등이 700°C 까지 주로 방출되고 있으며 800°C 전후에는 이들 기체는 방출되는 양이 줄어들고 HCN 기체가 탈리하는 것으로 보고 하고 있으며,¹¹⁻¹⁴ 1000°C 까지 탄화 하게 되면 90% 이상 탄소, 5~8% 질소, 0~4% 산소 그리고 수소는 1% 정도인 잔류 조성이 된다.

산화된 PAN 섬유로 보강된 복합재 (OFRC : oxidized fibre reinforced composite)는 섬유의 경우보다 더욱 수축이 심하게 일어나게 되는데 이것은 섬유 이외에 또한 기질인 페놀수지의 분해가 함께 일어나기 때문이다. 페놀수지는 500°C 이하에서 물 분자가 탈리되며, 700°C까지는 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄이 떨어져 나오고, 900°C까지는 수소 분자가 방출한다.^{12,15} Fig.2는 산화된 PAN 섬유와 이 섬유로 보강된 복합재 (OFRC)를 열처리 온도에 따라 측정된 밀도를 표시한 것이다.

섬유의 경우는 800°C 까지 계속 밀도가 상승되어 1.75g/cm³까지 달하였고, 1000°C 부근에서는 오히려 감소하는 현상을 나타냈다. 이것은 800°C에서 1000°C까지 섬유속에 있는 질소 원자가 HCN

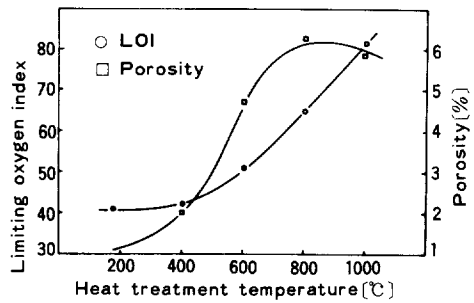


Fig. 3. Limiting oxygen index and open porosity vs heat-treatment temperature curves.

으로 격렬하게 탈리되는 것으로 설명될 수 있다.

이 기체는 방출되는 다른 어느 기체보다도 무겁기 때문에 밀도 저하가 일어난다.

OFRC인 경우 bulk 및 pycnometry 밀도가 1000°C 부근에서 밀도상승이 완전 둔화된것은 기질인 수지가 탄화되어 일정량의 탄소 수율을 나타내기 때문이다.

Fig.3에서 복합재료의 열린 기공도를 다음과 같은 방법으로 계산 하였다.

$$\text{open porosity}(\%) =$$

$$\frac{\text{pycnometry density} - \text{bulk density}}{\text{pycnometry density}} \times 100$$

그림에서 보면 열처리 온도가 상승됨에 따라 기공도는 급증한다. 이것은 기질 재료인 페놀수지의 탄화에 의해 이루어진 것이고 800°C이상에서는 더이상 증가하지 않게 되는데 이것은 기질이 더이상 탄화되지 않는 것으로 볼수 있으며,

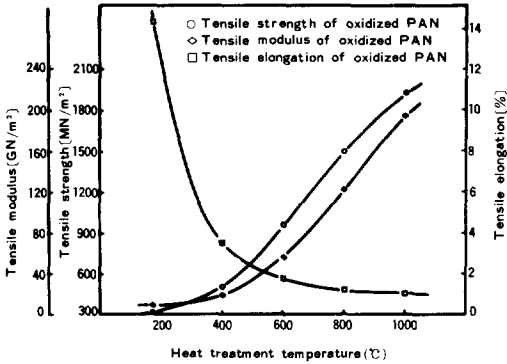


Fig. 4. Tensile properties of oxidized PAN fibre vs heat-treatment temperature curves.

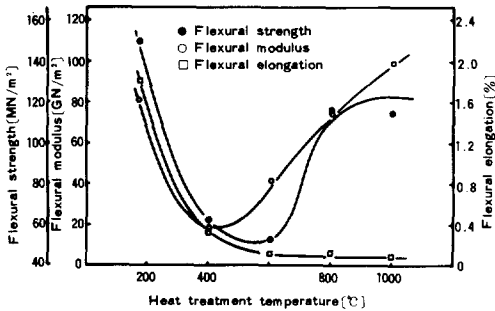


Fig. 5. Flexural properties of oxidized PAN fibre reinforced composite vs heat-treatment temperature curves.

400°C에서, 700°C 사이에 기공도가 급증하는 것은 이 온도 구간에서 격렬하게 탄화가 일어난다는 것을 간접적으로 나타낸다. 그리고 시편의 내연성을 알아보기 위해 열처리 온도에 따라 limiting oxygen index를 측정된 결과 기질의 탄화 정도에 의해 크게 증가하여 1000°C로 처리하였을 경우 상온에서 82 정도의 값을 나타내어 좋은 내연성을 보여주고 있다.

Fig.4는 산화된 PAN 섬유를 최종 탄화 처리한 온도에 따라 기계적 물성을 측정된 것이다. 인장 강도와 modulus는 처리 온도에 따라 급상승하며 1000°C까지 처리한 결과 각각 1973.37MN/m²과 184.77GN/m²에 이르렀다. 그러나 탄소섬유에 비해 낮은 강도임을 알 수 있다. 일반적으로 고강도 탄소 섬유는 1350-1500°C까지 열처리 하게

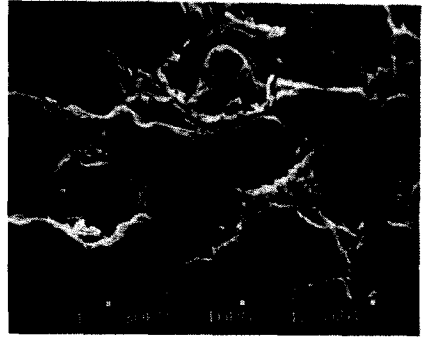


Fig. 6. SEM of cross-section of carbon fibre reinforced composite.

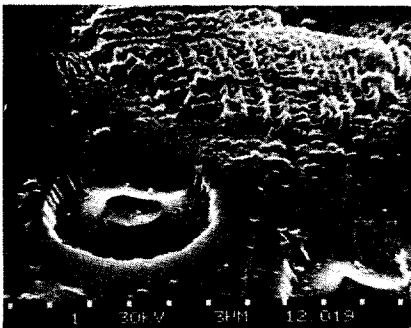
되는데 이 그림에서 나타난 강도 상승세를 보면 보다 높은 온도에서 처리하므로 탄소섬유의 평균 강도 값에 충분히 도달할 것으로 예측된다. modulus의 증가에 의한 인장 연신율이 급강하하는 것은 일반적인 경향이다. Fig. 5에서는 산화된 PAN 섬유로 보강한 복합체의 역시 열처리 온도와 기계적 강도의 관계를 나타낸 것이다. 200°C이하에서 측정된 값은 전혀 탄화되지 않은 green composites이며, 이것을 탄화하였을 때 재료의 강도는 저하하다가 600°C를 전후하여 강도는 상승하고 있다. modulus는 계속 상승하고 있지만, 굴곡강도는 800°C 이상에서 갑자기 그 상승세가 멈춘것은 1000°C까지 탄화 처리된 시편에서 육안으로 식별할 수 있는 큰 crack을 많이 발견 할 수 있었는데 이것 때문에 강도의 저하가 일어난 것이다. 이러한 crack은 섬유속의 질소 원자가 800°C이상에서 탈리가 일어나는 것으로 설명될 수 있으며, 1000°C까지 탄화 처리된 시편에서는 delamination이 일어나는 현상도 발견되었다.

SEM 관찰

Fig.6은 고강도 탄소섬유로 페놀수지를 보강한 후 1000°C까지 탄화하고 고밀도화하기 위해 페놀수지 용액으로 함침한 후 재탄화를 3회 반복한 시료의 SEM 사진이다. 이 사진에서 보면 보강재인 탄소섬유와 기질 재료인 탄소와의 경계에 접착이 비교적 좋지 못한 상태를 볼 수 있다. Fig.7은 산화된 PAN을 페놀수지인 기질에 보강하여 경화



(a) unpolished



(b) polished

Fig. 7. SEM of cross-section of oxidized PAN fibre / phenolic resin composite (green composite).

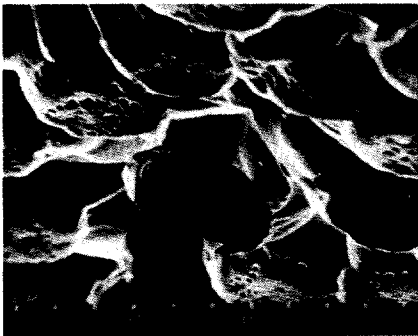


Fig. 8. SEM of cross-section of oxidized PAN fibre / phenolic resin composite, HTT (heat-treatment temperature) 400°C.

한 복합재의 파단면 사진이며 a는 시편을 연마하지 않은 상태에서 에칭후 촬영한 것이다. 여기서 볼 수 있는 구멍은 시편을 파괴할때 기질속의 일부분의 섬유가 빠져나간 자리이다. b는 연마후 에칭한 것이며 기질속의 섬유들을 볼수 있다. Fig.

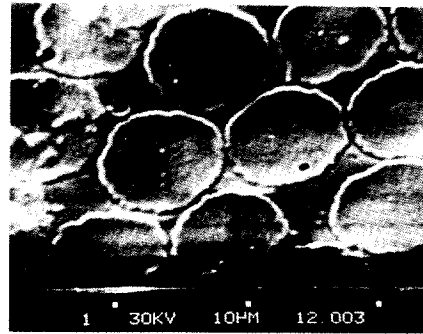


Fig. 9. SEM of cross-section of oxidized PAN fibre / phenolic resin composite, HTT 600°C.



Fig. 10. SEM of cross-section of oxidized PAN fibre / phenolic resin composite, HTT 800°C.

8은 400°C까지 탄화된 복합재를 파단하여 연마하지 않고 촬영한 것이다. Fig.9와 10은 각각 600°C 및 800°C까지 탄화 처리된 재료의 파단면 사진이다. 이상의 사진에서 관찰할 수 있는 것은 보강재인 섬유와 기질재료의 경계가 완전 결합을 하고 있음을 볼수 있다. 이러한 현상은 탄소 섬유로 보강하고 탄화하여 얻은 탄소 / 탄소 복합재(Fig. 6)와는 그들의 경계면에 큰 차이점을 보여 주고 있다. Fig.11은 1000°C까지 탄화한 복합재의 사진이다. 이 사진에서는 섬유에 많은 crack을 볼 수가 있다. 그러나 섬유와 기질의 경계면은 비교적 잘 결합되어 있다. 이들 crack은 섬유속의 질소 원자가 800°C이상에서 열처리되는 동안 탈리되어 기체로 방출될 때 주위 기질재료 쪽으로 혹은 기질과 섬유의 경계면으로 빠져 나갈 수 없어 섬유의 축을 따라 나온 흔적으로 관찰 된다. 그러나



Fig. 11. SEM of cross-section of oxidized PAN fibre / phenolic resin composite, HTT 1000°C.

탄소섬유에서는 이러한 crack을 발견할 수 없는 것은 단섬유의 직경이 10 μ m이하이며 탄화 과정에서 질소원자의 탈리는 단 섬유의 표면으로부터 내부로 진행되기 때문에 내부에서 발생된 기체는 커다란 장애없이 섬유축의 수직 방향으로 빠져나올 수 있는데 기인할 것으로 사료 된다.

결 론

산화된 PAN 섬유로 페놀수지를 보강한 재료의 공탄화 실험에서, 탄화되는 동안 섬유와 기질인 수지의 경계면을 조사한 결과 거의 균질인 상태를 보았다. 1000°C까지 탄화하였을 때도 발생된 기체는 이들의 경계면으로 나오지 못하고 섬유의 축을 따라 나온 흔적을 보였다. 이것은 섬유의 표면 기능기와 페놀수지의 화학반응을 일으키는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 400°C까지 열처리된 시편에서부터 관찰되었음을 미루어 보아 400°C이전에 두 물질이 반응하였을 것이다. 산화된 PAN 섬유로 보강한 페놀수지 복합체의 탄화 후 조사된 물성의 결과 800°C 전후까지 탄화하므로 우수한 내열성 재료를 얻을 가능성을 보여 주며, 60%이상의 섬유를 보강시킨 것을 탄화 후 고밀도화하기 위해 함침 공정과 재탄화를 반복한다면 재료의 물성이 크게 향상 될 것으로 본다.

참 고 문 헌

1. E. Fitzer, A. Gkogkidis, and M. Heine, *High Temp. - High Pressures*, **16**, 363(1984).
2. A. A. Baker, *Composites*, January, 11-16 (1978).
3. D. O. Newling and E. J. Walker, *Proc. Int. Conf. on Carbon Fibres*, p.142, Plastics Institute, London(1971).
4. B. Terwiesch and E. Fitzer, *Carbon*, **10**,383 (1972).
5. K. H. Geigel and M. Meyn, *Extended Abstracts, 13th Biennial Conf. on Carbon* p. 168. American Carbon Society, Irvine, California(1977).
6. K. Yokota, I. Shionoya, and K. Morita, *Extended Abstracts on International Symposium on Carbon*, Toyohashi, JAPAN, Nov. p.300 (1982).
7. T. Takagi, I. Shimada, M. Fukuhara, and K. Morita, *ibid*, p. 321.
8. T. Müller, Dissertation, Universität Karlsruhe, FRG (1982).
9. H. Joo and B. Rhee, *Reports of the Ind. Educ. Research Center, C.N.U.*, **7**, 2, 191(1984).
10. H. Joo, B. Rhee, and B. Jung, *Reports of the Research Institute of Ind. Tech. C.N.U.*, **1**, 1, 95(1986).
11. E. Fitzer and D. J. Müller, *Die Makromol. Chem.*, **144**, 117(1971).
12. E. Fitzer and A. K. Fiedler, *Acs-Tagung Detroit, Polym. Prepr.*, **14**, 401(1973).
13. E. Fitzer and D. J. Müller, *Carbon*, **13**,63 (1975).
14. W. Watt, 4th Int. Conf. on Ind. Carbon and Graphite, London, 431(1974).
15. Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon*, **19**,89 (1981).