

## 피치로부터 생성되는 메조페이즈에 관한 연구

김 영 철 · 김 정 엽

한국과학기술원 고분자재료연구소

(1985년 5월 28일 접수)

## A Study on the Mesophase Formation from a Pitch

Y. C. Kim and C. Y. Kim

*Korea Advanced Institute of Science and Technology*

(Received May 28, 1985)

**Abstract:** An ethylene bottom oil pitch from petroleum contains a high concentration of aromatic constituents and the formation rate of the quinoline increases with heat treatment time and temperature as a first order reaction when the pitch is treated above 400°C. The activation energy of the reaction, derived from the formation rate of the quinoline insolubles is 50.3 kcal/mol. The mesophase spheres formed by heat treatment at 410°C coalesce hardly while the spheres growing at 430°C show good coalescence to lead phase inversion between the mesophase structure and the isotropic pitch.

### 1. 서 론

탄소섬유의 생산에 공업적으로 이용되고 있는 precursor는 rayon이나 polyacrylonitrile (PAN) 섬유와 carbonaceous mesophase의 두 종류로 크게 나뉘며<sup>1</sup>, 제조된 탄소섬유는 물성과 용도에 따라 low modulus carbon fiber (LMCF)와 high performance carbon fiber (HPCF)로 나뉘는데<sup>2</sup>, HPCF의 우수한 물성은 탄소결정체의 preferred orientation에 기인

폴리머 제 9 권 제 4 호 1985년 8월

한다<sup>3</sup>. PAN을 precursor로 하는 HPCF를 제조할 때에는 안정화 및 고온열처리 공정에서 섬유의 양단에 장력을 가하여 preferred orientation을 유지시키는 반면, pitch로 시작하는 mesophase process<sup>4,5</sup>는 저온열처리공정에 의하여 mesophase pitch를 생성시킨 후 방사함으로써 preferred orientation을 이룬 뒤 안정화 및 고온열처리공정에 의하여 탄소섬유를 생산한다.

mesophase는 등방성액체상과 결정고체상의 중간상으로서 어느 정도의 분자배향과 유동성을

동시에 가지는데, 석유 pitch, coal tar pitch와 같은 지방족 치환기를 가지는 polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH)의 혼합물 또는 anthracene, tetrabenzophenazine 등의 순수 PAH들을 불활성대기하에서 가열할 때, 반응에 의해 형성된 평면상의 커다란 분자들이 서로 결속함으로써 생성된다<sup>6,7</sup>.

열처리에 의한 mesophase의 생성양 및 생성속도, mesophase 성장단위체의 형태, 크기, 분포상태 및 합체방법 등은 시료 pitch의 조성과 열처리계의 온도, 대기, 압력 및 열처리시간 등의 영향을 받는데<sup>8</sup>, 이들의 복합적인 영향으로 생성된 mesophase pitch의 물리적 성질은 후에 제조되는 HPCF의 물성에 큰 영향을 미친다<sup>9,10</sup>.

mesophase process를 이용하여 pitch로부터 HPCF를 제조하면, 제조원가를 낮출 수 있고, 열처리공정중에 있는 섬유에 장력을 가할 필요가 없으며, 안정화공정이 고온에서 짧은 시간내에 이루어질 수 있고, 물성이 우수한 HPCF를 얻을 수 있다. 그러나, pitch로부터 제조된 HPCF는 탄성률이 매우 높은 반면 인장강도가 낮아 많은 개선의 여지가 있으며<sup>11</sup>, PAH들의 매우 복잡한 혼합물인 pitch가 열처리를 통하여 mesophase를 이루는 과정과 그 mesophase의 본질에 관한 이론은 완전히 정립되지 않고 있다.

본 연구에서는 ethylene bottom oil로부터 생성된 석유계 pitch (EBO pitch)를 시료로 하여 성분의 분석과 더불어 mesophase의 형성 및 성장과정과 그 kinetics에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료의 분석

#### 2-1-1. 단계적 추출

일련의 용매들을 pitch에 대한 용해력이 낮은 용매로부터 큰 용매의 순으로 soxhlet 장치를 사용하여 단계적으로 추출하였다<sup>12~14</sup>.

즉 부피분율이 cyclohexane/acetone (C/A) = 9 : 1 및 C/A = 1 : 1 혼합용매와 acetone,

toluene, tetrahydrofuran (THF), quinoline 등의 용매를 단계적 추출에 사용하였는데 각 추출시간은 20 시간이고 soxhlet siphon의 용량은 15 ml였다. 각 추출잔여분들은 aspirator를 사용하여 감압증류한 뒤 vacuum oven (0.1 mm Hg, 80°C)에서 4 시간 동안 잔여용매를 제거하고 무게를 측정하였다. 또, C/A=1:1 혼합용매와 toluene을 사용하여 단계적으로 추출함으로써 시료 pitch를 C/A=1:1 혼합용매추출분 (C/A-S), C/A=1:1 혼합용매로 추출되지 않으나 toluene에 추출되는 부분(C/A-IS-TS), 그리고 toluene으로도 추출되지 않는 부분(TI)의 세 부분으로 나누었다.

#### 2-1-2. 기기분석

원소분석에는 Perkin-Elmer model 240원소분석기를 사용하였으며 <sup>1</sup>H-NMR 분석은 Varian EM-360, 70 MHz NMR spectrometer를 사용하였는데 solvent는 TMS가 소량 함유된 pyridine-d<sub>5</sub>이었다.

각 용매추출분의 분자량분포를 위해서는 Waters model 150 C GPC를 이용하였다. 운반용매로는 THF가 사용되었으며 용매의 농도는 0.25%, 유량은 1 ml/min, injection volume은 0.3 cc였으며 refractive index detector로 유출분을 검출하였다.

#### 2-2. 열처리

모든 열처리는 100 ml/min의 N<sub>2</sub> flow 하에서 이루어졌으며, 본 실험을 위하여 제작된 수평전기로는 온도를 제어하기 위해 proportional type programmable temperature controller와 함께 사용되었는데 장치의 구성은 Fig. 1과 같다.

일정 열처리온도에 도달할 때까지 반응로의 온도상승 속도는 5°C/min였으며, 온도제어의 오차는 ±3°C였다.

#### 2-3. 편광현미경에 의한 mesophase 관찰

열처리된 시료는 에폭시수지에 embedding하여 입자크기가 0.05 μ인 알루미늄분말로 연마한 뒤 Leitz Ortholux II 현미경으로 crossed nicol 하에서 관찰되었다.

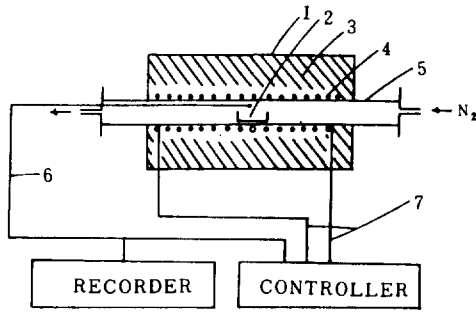


Fig. 1. Schematic diagram of heat-treatment system.

- 1; stainless steel furnace housing
- 2; quartz crucible
- 3; insulating material
- 4; heating wire
- 5; alumina tube
- 6; thermocouple
- 7; input to heating wire

### 2-4. Mesophase 생성량의 측정

등방성 pitch는 일반적으로 pyridine이나, quinoline 등에 매우 잘 용해되지만 mesophase는 이들 용매에 거의 용해되지 않는다. 본 실험에서는 용매로서 quinoline을 사용하여 열처리된 pitch 약 2g을 soxhlet 장치로 추출하여 mesophase 생성량의 변화를 quinoline insoluble(QI)의 양으로써 구하였는데 추출시간은 20시간이었으며 vacuum oven(0.1mmHg, 80°C)에서 4시간동안 건조시킨 뒤 무게를 측정하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 시료의 분석

#### 3-1-1. 단계적 추출에 의한 분석

Fig. 2는 EBO pitch의 단계적추출 결과를 다른 pitch들에 대한 결과<sup>14</sup>와 비교한 것이다. quinoline 추출분은 분자량이 크고 aromaticity가 높은 분자들을 가장 많이 함유하고, C/A=9:1 혼합용매추출분은 이러한 분자들을 가장 적게 함유하는데<sup>14</sup>, EBO pitch는 다른 pitch들

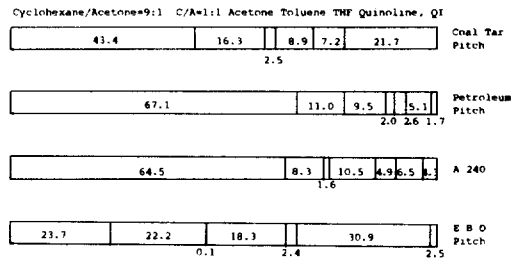


Fig. 2. Solubility of pitches by sequential extraction

에 비해 분자량이 크고 aromaticity가 높은 분자들을 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다.

#### 3-1-2. 용매추출분의 분석

Table 1에서 H/C atomic ratio는 TI쪽으로 갈수록 작아지는데 이는 TI쪽으로 갈수록 평균 분자량이 커진다고 생각할 수 있으며, Fig. 3에서와 같이 <sup>1</sup>H-NMR spectrum상의 0.5~4.0 ppm에서의 peak는 aliphatic proton에 의한 것이고, 6.0~9.0ppm에서의 peak는 aromatic proton에 의한 것으로서<sup>15</sup> 각 영역에서 peak들의 적분치로부터 aromaticity들을 계산하면 C/A=1:1 혼합용매추출분은 그 값이 0.43이었으나 toluene 추출분은 0.52 그리고 TI는 0.68로 aromaticity가 커져감을 알 수 있다.

이로부터 C/A-S보다 C/A-IS-TS가 C/A-IS-TS보다는 TI가 aromaticity가 높은 화합물들

Table 1. Characterization of EBO Pitch

Extracts code	C/A-S	C/A-IS-TS	TI
Fraction	39%	22%	39%
H/C Atomic ratio	0.83	0.70	0.62
Aromaticity*	0.43	0.52	0.68

\*  $H_r / (H_r + H_a)$  :  $H_r$ (aromatic H); 6~9ppm in <sup>1</sup>H n.m.r.

$H_a$ (aliphatic H); 0.5~4.0ppm in <sup>1</sup>H n.m.r.

C/A-S : soluble content in cyclohexane/actone (C/A)

C/A-IS-TS : soluble content in toluene but insoluble in C/A

TI : soluble content in toluene

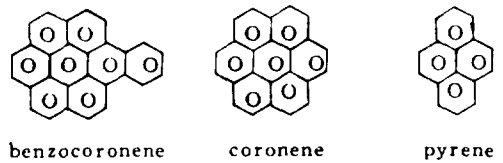
을 많이 포함하고 있음을 알 수 있다.

2-1-3. GPC에 의한 분석

각 용매추출분의 GPC에 의한 분자량 분포는 Fig. 4에 나타내었다. C/A=9:1 또는 C/A=1:1 혼합용매추출분의 chromatogram은 예상했던 것과 같이 저분자량 물질이 많이 함유되어 있음을 나타내며 C/A=1:1 혼합용매추출분은 C/A=9:1 혼합용매추출분보다 고분자량의 물질을 더 많이 함유하고 있음을 알 수 있다. toluene으로 추출된 부분은 앞의 두 혼합 용매에 의해서는 추출이 되지않는 고분자량의 물질들이 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. THF 추출분은 toluene추출분과 분자량분포가 비슷한 것이 주목되고 있다. 따라서 EBO pitch내에는 분자량은 비슷하지만 toluene에는 녹지않고 THF에 녹는 분자들이 상당량 함유되어 있음을 알

수 있다.

THF 추출분의 분자량분포는 R로 표시된 비정상적인 부분을 포함하고 있는데, 이 부분은 toluene에도 녹지않는 것으로서 분자량이 매우 작은 위치에서 검출되었다. 이러한 현상은 PAH들이 보여주는 비정상적 유출거동(elution behavior)들중 하나인데 아래와 같은 구조를 가진 coronene이나 benzocoronene, pyrene 등의 pericondensed PAH(PPAH)들의 유출거동에서 발견되었다<sup>16, 17, 18</sup>.



Edstrom<sup>19</sup>의 실험결과에 의하면, THF를 eluent로 하여 여러 화합물을 GPC로 분석한 결과 위의 PPAH들은 benzene과 거의 같은 elution time에서 검출되었는데, 이는 eluent의 polarity와 관계가 있으며 용질이 gel에 흡착되는 현상은 eluent의 polarity에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있다<sup>20</sup>. 또 quinoline을 eluent로 사용하면 위의 PPAH들이 정상적인 유출거동을 보인다고 알려져 있다<sup>21</sup>.

그러므로 THF 추출분을 THF를 eluent로 사용하여 실험하였을 때 나타난 비정상적 peak는 단계적 추출중 THF보다 용해력이 낮은 용매들에는 추출되지 않았다가 THF에 비로소 추출된 PPAH들이며, eluent THF와의 polar effect에 의해 나타난 것이라고 판단된다.

3-2. Mesophase의 형성과 성장

410, 430 및 450°C에서 생성된 mesophase pitch의 편광현미경 관찰결과를 Fig. 5, 6 및 7에 나타내었다. 이 결과에서 나타난 것은 열처리온도가 410°C이면 2시간 처리했을 때의 pitch에 함유된 mesophase는 이제 겨우 nucleation된 단계에 지나지 않으며 4시간 처리했을 때에도 몇 개의 큰 sphere가 생긴반면 핵의 수가

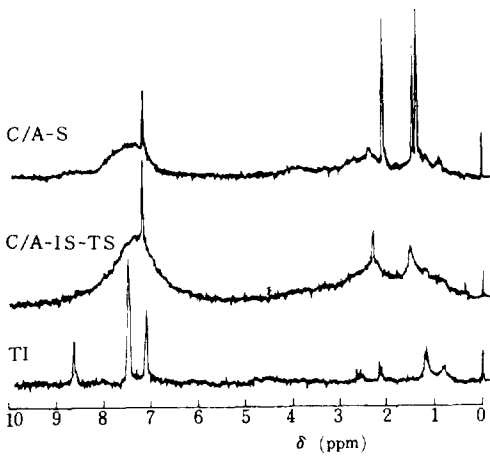


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectra of sequentially extracted fractions of EBO pitch.

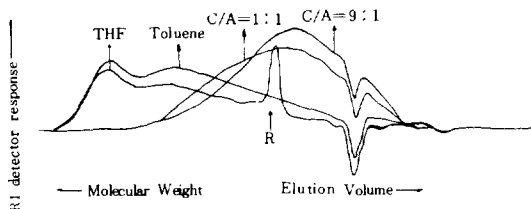


Fig. 4. Molecular weight distributions of sequentially extracted fractions of EBO pitch.

줄어든 형태이다. 6 시간 처리 후에도 mesophase sphere는 구의 형태를 그대로 유지하면서 지름이 커지고 핵의 수가 더욱 줄어든 것으로 나타났다. 즉, 410°C에서의 열처리에 따르는 pitch의 변화는 초기에는 많은 핵이 생기지만 핵이 성장하면서 다른 sphere들과 합체가 되고 그것이 중심이 되어 계속 성장하는 현상을 보여준다.

열처리온도가 430°C이면 1 시간 처리했을 때 상당히 큰 mesophase sphere가 형성되었고 2 시간의 열처리에서는 sphere의 형태가 아닌 mesophase의 불균일한 집합체와 함께 isotropic phase가 관찰되었다. 4시간 또는 6시간 처리후의 mesophase pitch에서는 isotropic pitch 부분은 물론 sphere 형태의 mesophase도 현저히 줄어들어 가고 있다.

430°C에서 2시간 동안 열처리된 시료와 410°C에서 6시간 동안 열처리된 시료는 anisotropic domain의 면적은 서로 비슷하나 mesophase의 분포양상에서 큰 차이를 볼 수 있다. 즉 410°C에서 열처리된 pitch의 경우에는 mesophase sphere의 크기분포가 비교적 균일한 상태에서 mesophase의 양이 늘어나고 있지만 430°C의 경우에는 mesophase sphere들이 쉽게 합체되어 anisotropic domain의 면적분포가 불균일한 상태를 나타내었고 mesophase의 양이 계속 늘어나 mesophase와 isotropic pitch 사이에 phase inversion이 일어났다.

450°C에서의 열처리에서는 온도를 450°C 까지 올렸을 때 이미 많은 핵이 생성되었고 mesophase의 양이 처리시간과 함께 급격히 증가하여 1 시간 처리후의 시료에는 대단히 큰 anisotropic domain과 방금 형성된 핵의 입자가 동시에 존재하였다. 또 2 시간 이상 열처리된 시료들은 flow-type의 anisotropy를 보였는데, 6시간 열처리된 시료의 flow-type domain의 길이는 약 400 $\mu$  이상에 달하였다.

### 3-3. Mesophase 성장의 kinetics

반응온도와 반응시간을 바꾸어가면서 열처리

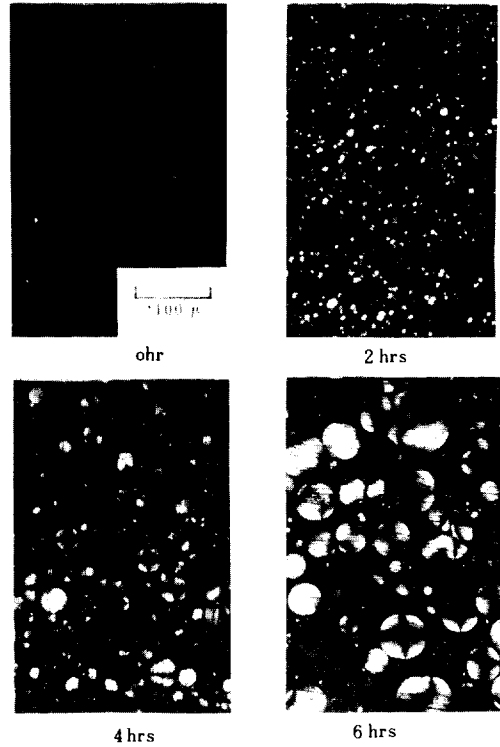


Fig. 5. Optical textures of EBO pitch heat-treated at 410°C.

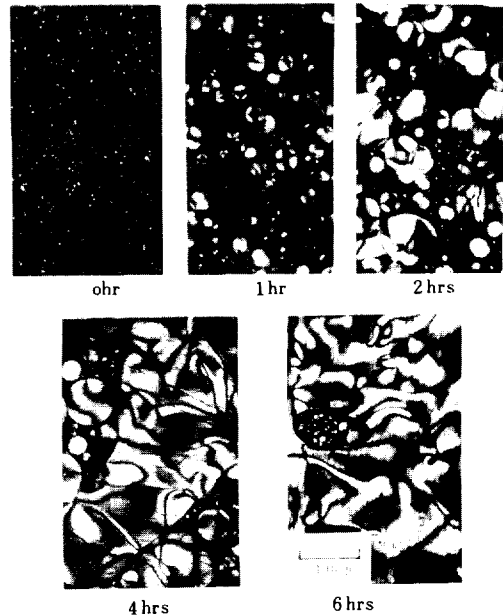


Fig. 6. Optical textures EBO pitch heat-treated at 430°C.

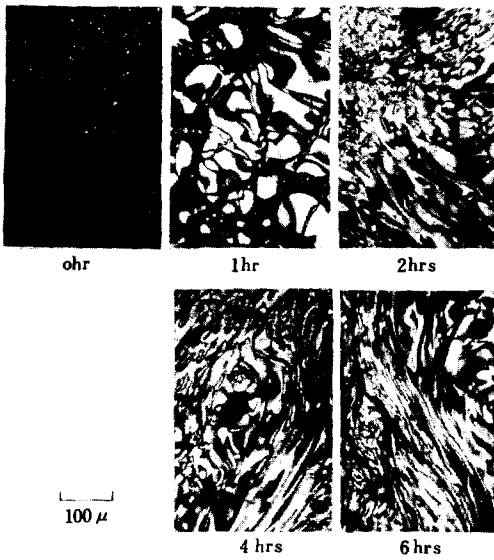


Fig. 7. Optical textures of EBO pitch heat-treated at 450°C.

한 시료의 QI 양의 변화로부터 kinetic parameter들을 구하였는데, 그 변화는 Fig. 8과 같으며 편광현미경에 의한 관찰에서와 마찬가지로 QI 생성량의 증가는 열처리온도가 높을수록 빨

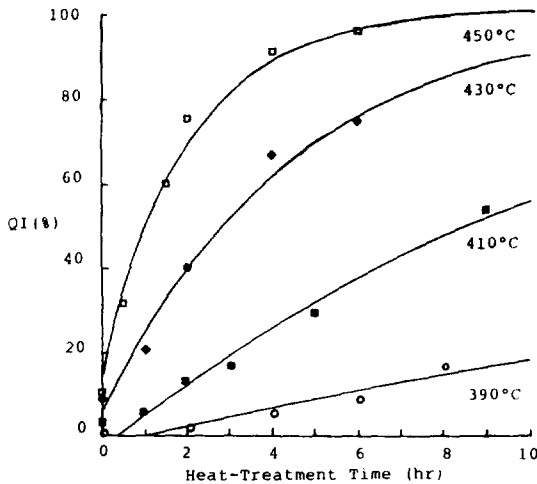


Fig. 8. Quinoline insolubles (wt. %) vs. heat-treatment time at various temperature; curves obtained from least square method assuming 1st order kinetics.

라졌다.

열처리에 의한 QI 생성의 속도와 열처리시간과의 관계가 1 차함수라 가정하고 식 (1)에 의하여 각 온도에서의 반응속도 상수, k를 구한 결과는 Fig. 9와 같다.

$$\ln\left(\frac{1-QI}{1-QI_0}\right) = -kt \dots \dots \dots (1)$$

이때 Arrhenius 식에 의하여 계산한 activation energy는 50.3kcal/mol이었다.

반응의 차수와 activation energy를 구하기 위하여 여러 연구자들이 model compound로서의 anthracene<sup>21</sup>, ethylene tar pitch<sup>22</sup>, acenaphthylene pitch<sup>22</sup>, coal tar 및 petroleum pitch<sup>22, 24</sup>를 열처리하였으며 pyridine 또는 quinoline에 대한 용해도의 변화로부터 그 값들을 구하였다. 이들 물질의 열처리 기구는 모두 1차

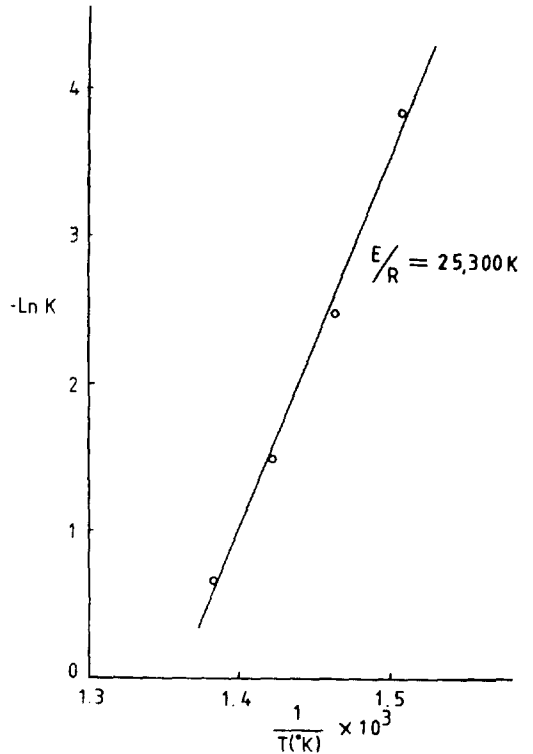


Fig. 9. Arrhenius plot to calculate the activation energy of the low temperature carbonization reaction of EBO pitch.

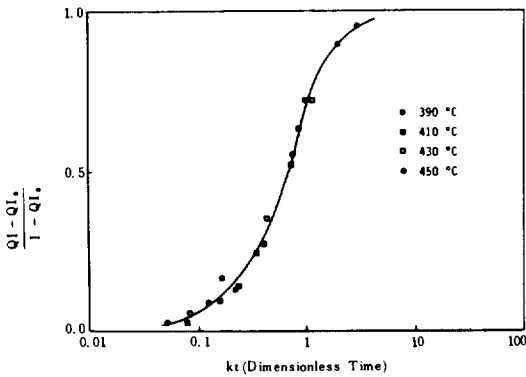


Fig. 10. Curve of conversion vs. heat-treatment time showing 1st-order reaction kinetics.

반응으로 나타났으며 coal tar pitch와 petroleum pitch의 경우 activation energy는 39-51 kcal/mol이었다.

Fig. 10은 속도상수와 반응시간의 곱(kt) 즉, 무차원 수로 나타낸 반응시간과 전환율 사이의 관계로서, QI의 생성이 1차반응임을 나타냄과 동시에 반응온도가 변화여도 반응의 mechanism이 변하지 않음을 의미한다.

#### 4. 결 론

ethylene bottom oil로부터 생성된 pitch는 석유계 pitch로서 다른 pitch들보다 평균분자량이 크며, 단계적추출의 결과 C/S-S보다는 C/A-IS-TS가, C/A-IS-TS보다는 TI가 aromaticity와 분자량이 큰 화합물들을 많이 포함하는 것으로 나타났다.

높은 온도에서 열처리되어 생성되는 mesophase pitch는 열처리시간에 따른 QI의 생성량이 낮은 온도에서 생성되는 경우보다 매우 급격히 증가하여 성장중의 mesophase sphere들이 쉽게 서로 합체되면서 isotropic pitch와 phase inversion에 이르는 것을 알 수 있다.

QI의 생성량 변화를 통하여 mesophase의 생성반응은 1차반응이며 activation energy는 50.3kcal/mol인 것으로 나타났다.

광학적 등방성을 가진 EBO pitch는 불활성

대기하에서 열처리를 함에따라 용융상태에서 mesophase가 생성되고 성장, 합체 및 상전이 등의 과정을 거치며 광학적 비등방성을 가지는 bulk mesophase로 변하는데, mesophase의 생성량과 optical texture 등의 물리적 성질은 pitch 구성분자들의 화학적 반응성과 중합제의 점도에 의하여 결정되며, 열처리의 온도와 시간의 변화에 의하여 이들을 조절할 수 있다.

#### 참고문헌

1. P. J. Goodhew, A. J. Clarke, and J. E. Bailey, *Mat. Sci. & Eng.*, **17**, 3 (1975).
2. S. Otani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 249 (1981).
3. S. Otani, *Gendai Kagaku*, March 1983 p14 (Japan).
4. S. Otani, S. Watanabe, and H. Ogino, *bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3715 (1972).
5. L. S. Singer, *Fuel*, **60**, 839 (1891).
6. J. D. Brooks and G. H. Jaylor, "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 4 (P. L. Walker, Jr., Ed), p243, Dekker New York, 1968.
7. H. Marsh and P. L. Walker, Jr., "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 15 (P. L. Walker, Jr., Ed.), p232, Dekker, New York, 1979.
8. H. Marsh, C. Atkinson, and C. Lactham, Extended Abstracts of the 16th Biennial Conference on Carbon (San), Diago; American Carbon Society; 1983), pp 74~75.
9. M. Inagaki, E. Endo, and A. Oberlin, *et. al.*, *Tanso*, **99**, 130 (1979).
10. L. S. Singer, *Carbon*, **16**, 409 (1978).
11. L. S. Singer, "Ultra-High Modulus Polymers", Chap 9, (A. Ciferri and I. M. Ward Ed.), Applied Science Pu-

- blishers, London, 1979.
12. S. S. Chari, G. Bhatia, and K. K. Aggarwal, *J. Sci. Ind. Res. Sec., D37*, 502 (1978).
  13. D. W. Hoover, A. Davis et. al., Extended Abstracts of the 14th Biennial Conference on Carbon (Philadelphia : American Carbon Society: 1979), p393.
  14. E. Fitzer et. al., Extended Abstracts of the 16th Biennial Conference on Carbon (San Diego; American carbon society) p18, (1983).
  15. Y. D. Park, A. Oya, and S. Otani, *Fuel*, **62**, 700 (1983).
  16. I. Bergmann, L. G. Duffy, and R. B. Stevenson, *Anal. Chem.*, **43**, 131 (1971).
  17. R. E. Thomson et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 1165 (1970).
  18. M. Pope, J. Fahrnich, and M. Stejski, *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 537 (1976).
  19. T. Edstrom and B. A. Petro, *J. Polym. Sci., PartC*, **21**, 171 (1968).
  20. J. V. Dawkins, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 569 (1976).
  21. R. A. Areinke and L. M. Oconnor, *Anal., Chem.*, **52**, 1877 (1980).
  22. P. W. Whang et. al, *High Temp. High Press.*, **6**, 127 (1974).
  23. L. S. Singer and I. C. Lewis, *Carbon*, **16**, 417 (1978).
  24. I. C. Lewis and L. S. Singer, Extended Abstracts of the 12th Biennial Conference on Carbon, American Carbon Society, p314, (1977).