

화학적으로 개질된 콜타르 피치로부터 마이크로 비드의 제조

양 갑 승 · 김 찬[†] · 안 계 혁^{*}

전남대학교 섬유공학과, *九州大學 機能物質 研究所

(1996년 5월 8일 접수)

Preparation of Microbead from Coal Tar Pitch with Chemical Modification

Kap-Seung Yang, Chan Kim[†], and Kay-Hyeok An^{*}

Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

^{*}Institute of Advance Material Study, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816, Japan

(Received May 8, 1996)

요약: 본 연구에서는 THF (tetrahydrofuran) 가용 콜타르 피치와 여기에 화학적으로 개질하여 분자량을 조절한 피치를 혼합, 열처리하여 마이크로 비드를 제조하였다. 피치의 화학적 개질로는 30 wt.%의 파라벤조퀴논을 150 °C와 250 °C에서 각각 1시간 반응시켜 얻었으며, 반응은 FT-IR을 사용하여 확인하였다. 마이크로 비드는 THF 가용분과 개질된 피치를 각각 중량비 3/7, 5/5, 7/3으로 혼합하여 420 °C에서 시간을 달리하여 열처리한 다음 생성된 비드를 피리딘을 이용하여 추출하는 방법을 사용하였다. 피리딘 불용분의 함량은 개질된 피치의 함량이 증가할수록 증가하였다. 이방성 함량은 편광현미경을 사용하여 측정하였으며, 반응시간이 짧은 30분에는 함량에 관계없이 모두 등방성상을 나타냈으나, 피리딘 불용분의 주사 전자 현미경 분석 결과 함량이 5/5인 경우는 직경 10 μm 내외의 등방성 마이크로 비드가 생성되었다. 반응시간이 증가할수록 마이크로 비드외에 불용분의 함량이 증가하였으며, 생성된 비드가 점차 성장, 합체되는 것을 확인하였다. 탄화 후 X-선 회절과 편광현미경을 사용하여 분석하였으며, 분자량이 큰 개질된 피치의 함량이 증가할수록 분자내 유동성을 저하시켜 L_{c002} 의 감소와 모자이크 texture를 갖는 것을 확인하였다.

ABSTRACT: In this study, microbeads were prepared by heat treatment of the mixtures of two kinds of pitches which have different molecular weights. They were THF (tetrahydrofuran) soluble coal-tar pitch (CP) and that of chemically modified (MCP) with 30 wt.% benzoquinone for 1hour at 150 °C, 250 °C. The compositions of CP/MCP chosen were 3/7, 5/5, 7/3 wt.% ratio. The microbeads were separated by solvent extraction with pyridine. The concentration of the pyridine insoluble increased with an increase in MCP concentration. All the samples in 30 minutes showed isotropic under polarized light microscope, however, the microbeads were observed in the 5/5 (CP/MCP) sample with isotropic property under SEM. With an increase in heat treatment time, following behaviors were observed: an increase in fraction of pyridine insoluble, growth in bead size, coalescence of the beads, ultimate transformation to bulk mesophase. Microstructure and optical textures of carbonized products were characterized by using X-ray diffractometer and polarized light microscope. With an increase in concentration of MCP, the stack height (L_{c002} value) reduced, which represents that the molecules of high M_w suppressed the mobility of molecules resulting mosaic texture.

Keywords: microbead, modified coal tar pitch, pyridine insoluble, β -resin, mosaic texture.

서 론

최근 meso-carbon microbeads (MCMB)를 리튬 2차 전지용 도전제나 부극활물질로¹ 이용하는 연구가 세계적인 관심을 불러일으키고 있다. 이외에도 MCMB는 고온원자로용 흑연재, 활성탄, 전기전자기 용 재료 등으로² 이용되고 있는 기술상 중요한 재료임에도 불구하고 수율이 10% 미만이어서 제조 단가가 높은 문제점이 있다.

MCMB는 콜타르 핏치, 석유계 중질유 등을 350~450 °C 정도에서 열처리할 때 생성되는 등방성 매트릭스 상에 광학적 이방성을 보이는 소구체를 용제 처리에 의해 분리해 낸 것으로^{3,4} 크기는 약 1 μm~수십 μm 정도 되고, 그 구조는 고분자량의 방향족 화합물이 층상 배열한 형태를 가지고 있다. MCMB의 특징은 이방성 층상구조로 된 소구체로 흑연의 결정 구조와 유사하며, 흑연과 비교하면 생성 온도가 낮고, 탄소 함유량이 약 80~85% 정도로 낮으며 수소나 산소, 질소, 황 등을 함유하고 있다. 또한 반응성이 풍부한 유기화합물이 잔류하고 있어 전기나 열의 불량도체로 되는 점에서 카본 블랙이나 흑연과는 완전히 다른 성질을 보이지만, 외관상 흑색 분말로서 다른 유기화합물과 비교해서 열에 강하고, 내구성, 내약품성, 내부식성이 있으며, 적외선, 전파, 중성자, 방사선 등에 안정하고, 빠른 탄소화 및 좋은 흑연화성을 보인다.⁵

MCMB 제조시 출발원료로 사용되는 핏치나 석유계 중질유 등의 열용융성 유기물질은 여러종류의 방향족 탄화수소로 구성된 것으로 열처리 온도를 상승시키면 용융점도가 저하하는 한편 열에 의해 분해되면서 라디칼이 생성되어 중합하게 된다. 임계 분자량보다 커지면 메조페이스 소구체가 생성되고 성장, 합체되어 전체가 이방성 조직을 갖는 코크스로 된다.⁶ 이때 메조페이스 소구체를 분리하는 법과 상이 전환되어 메조페이스가 매트릭스를 형성하고 등방성 부분이 분산상을 형성할 때 이 등방성 부분을 분리하는 법을 고려할 수 있다. 분리방법은 용제분별, 여과, 원심분리 등이⁷ 있으며 이밖에 용융 벌크 메조페이스 핏치를 열안정성이 있는 실리콘 오일 등에 분사하여 소구체를 얻는 에멀전 방법도^{8,9} 있다. 이와같은 핏치 등의 탄화과정과 메조페이스 형성에 관한 연구는

1965년 Brooks와 Taylor 이래로 많은 연구가 이루어졌다.¹⁰ 열에 의해 방향족화된 화합물은 거대분자를 이루어 π-π Van der Waals 힘을 구동력으로 하여 적층하고, 라멜라 구조로 되는 메조페이스 소구체를 형성한다.¹¹ 이 메조페이스 소구체는 일축배향의 광학적 이방성을 나타내고, 편광현미경하에서 쉽게 관찰할 수 있다. Brooks와 Taylor형 구정외에 라멜라의 배향이 다른 소구체도 수종 확인되고 있다.^{12,13} 이와같은 메조페이스 소구체의 생성시 매트릭스 연속상에 소구체가 분산상을 이루는 이상구조로 되며, 소구체의 성장에 의해 점도가 증대된다. 메조페이스의 성장에 의해 연속상이 형성되고 상의 역전이 일어날 때 점도는 일시 감소된다.¹⁴

최근의 연구에 의하면 비상용성 고분자계에서 분산상의 형상은 혼합비, 점도비, 탄성비, 혼합방법 등에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.^{15,16} Fig. 1은 비뉴턴 유체의 전단속도에 따른 용융점도의 변화와 그에 따른 혼합물의 형태 변화를 개략적으로 보여주는 그림이다.¹⁷ 낮은 전단속도에서는 A의 점도가 B보다 크기 때문에 A가 분산상으로 B가 연속상의 형태를 이루고, 높은 전단속도에서는 오히려 B가 A보다 점도가 커서 반대로 B가 분산상으로 A가 연속상의 형태를 보인다. 한편 A와 B의 점도가 같은 상태의 전단속도에서는 계면은 변화되지 않음을 볼 수 있다.

최근 관심이 고조되고 있는 리튬 2차 전지는 흑연

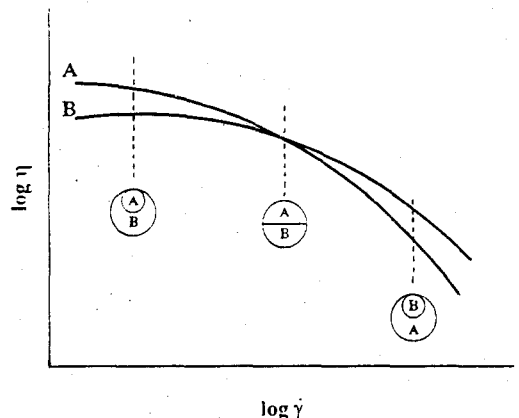


Figure 1. Schematic illustration of the flow instability of the side-by-side configuration owing to viscosity differences.¹⁷

을 모델로 했을 때 LiC_6 의 이론 용량이 372 mAh/g의¹⁸ 고에너지 밀도로 계산되고, 고용량화, 장수명화의 연구는 오래전부터 연구되고 있다. 안정성 및 장수명화를 목적으로 금속 리튬 부극의 대체부극으로 리튬 이온을 흡장 방출하는 탄소재료를 이용한 리튬 2차 전지가 실용화되고 있다.¹⁹ 이와 같은 탄소재료로는 흑연, 유기소성 탄소, 탄소섬유, 열분해 탄소, 코크스 등이 검토되고 있으며, 탄소재료를 사용한 리튬 이온의 흡장 방출 기구는 천연흑연에서는 흑연 층간에 Li이 위치하는 intercalation으로 설명하고 있지만, 무정형 탄소에 있어서는 intercalation으로는 설명이 어려워 Li이 층간 및 결정의 표면에 흡착되는 메카니즘으로 설명하기도 하고,²⁰ Endo 등은²¹ intercalation과 함께 흑연층간에서 Li끼리 공유결합하여 2원자 분자상태로 존재한다고 주장하기도 하였으며, 실제 방전용량도 1000 mAh/g에²⁰ 달하는 것도 있다. 탄소재료에 있어서 리튬 흡장방출 용량은 탄소재료의 모폴로지에 의하여 결정되지만 그 현상을 포괄적으로 설명하는 기구는 아직 명확하지 않다.

따라서 본 실험에서는 원료 핏치를 화학적으로 개질하여 분자량 분포가 서로 다른 두 종류의 핏치를 혼합하여 분자량이 큰 핏치를 분산상으로 유도하여 마이크로 비드를 제조하고, 제조된 마이크로 비드의 화학적 특성을 조사하며, 분자량에 따른 모폴로지의 변화를 고찰하여 Li 2차 전지용 anode 제조의 기초를 확립하고자 한다.

실 험

재 료. 실험에 사용된 재료는 (주)정우 석탄 화학에서 공급받은 콜 타르 핏치를 THF (tetrahydrofuran)로 용매 추출하여 얻은 THF 가용 성분과 이것을 30 wt.%의 *p*-benzoquinone과 반응시켜 얻은 핏치이다. 원료 콜 타르 핏치에는 메조페이스의 성장과 합체를 방해하는 카본 블랙과 같은 무정형 탄소 입자 또는 코크스 미립자로 알려진 일차 QI (primary quinoline insoluble)가 약 9.9 wt.% 함유하고 있어 이를 제거하기 위해 THF를 이용하여 추출하는 방법을 사용하였다. Table 1에는 원료 콜 타르 핏치와 여기에 30 wt.%의 *p*-benzoquinone과 반응시켜 얻은 핏치의 성질을 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Precursor Pitches

properties pitches	solubility(wt.%)			H/C ratio (°C)	SP	phase type
	BS	BI	QI			
raw pitch	63.5	36.5	9.9	0.54	110	isotropy
THF soluble(CP)	83.6	16.4	0	0.65	85	isotropy
MCP	53.6	46.4	0	0.60	128	isotropy

Raw pitch; Joong Woo Coal Chem. CO., BS; Benzene soluble, BI; Benzene insoluble, QI; Quinoline insoluble, SP; Softening point (by Mettler FP80), MCP; THF soluble pitch reacted with 30 wt.% *p*-benzoquinone.

핏치의 화학적 개질. 콜타르 핏치에 30 wt.%의 *p*-benzoquinone을 혼합하여 질소분위기 (1 L/min)에서 5 °C/min으로 승온시켜 150 °C와 250 °C에서 각각 1시간동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 이때 교반속도는 200 rpm으로 고정시켰으며, 반응기 내 핏치가 충분히 용융되었다고 여겨지는 150 °C부터 교반을 시작하였으며, 반응 후 냉각시에는 교반을 중지시켰다. 실온까지 냉각후 반응기를 해체하여 시료 (MCP)를 채취하였다.

마이크로 비드의 제조. 연화점이 85 °C인 CP와 128 °C인 MCP를 각각 3/7, 5/5, 7/3 중량비로 혼합하여 5 °C/min의 승온속도로 420 °C까지 가열한 후 온도를 일정하게 유지하면서 30, 60, 90, 120분간 열처리하였다. 1회 사용된 시료의 양은 10 g이었으며, 산화 방지를 위해 질소를 1 L/min으로 흘러 보냈다. 반응기내 핏치가 충분히 용융되었다고 여겨지는 200 °C부터 교반을 시작하였으며 교반속도는 200 rpm으로 고정시켰다. 냉각시에는 교반을 중지시켰으며, 실온까지 냉각후 반응기를 해체하여 시료를 채취하였다. 이렇게 채취된 시료는 soxhlet 추출장치를 사용하여 추출하였다.

분 석. 시료의 연화점은 질소 분위기하에서 Mettler FP80기기를 사용하여 Mettler softening point method를²² 이용하여 2 °C/min의 승온속도로 하여 측정하였다. 열분석 기기는 일본 Seiko사의 시차 주사 열량계 (differential scanning calorimeter, DSC, SSC-5020)를 사용하였으며, 핏치와 벤조퀴논과의 반응을 확인하기 위해 FT-IR (Nicolet 520, U.S.A.) 분석을 행하였다. 열처리된 핏치의 용해도 관찰은 벤젠과 피리딘을 이용하여 불용분 함량을 측정하였다. 벤젠 불용분 (BI) 측정의 기준은 JISK 2425 (BI)에 따랐으며, 피리딘 불용분은 일정

량의 분말 핏치를 Whatman사의 셀룰로오스 추출 thimbles에 넣고 soxhlet 추출장치를 사용하여 남아 있는 부분을 건조, 평량한 후 함량 변화를 측정하였다. 이방성 소구체의 현미경 관찰은 열처리한 시료의 일부를 폴리에스터 수지에 함침한 후 연마하여 반사 편광 현미경 (Nikon, Japan, AFX-II, Type-104)으로 광학조직을 관찰하였으며, 이방성 함량의 측정은 반사 편광 현미경을 이용해 촬영된 사진의 일부를 확대한 후 image analyzer (Luzex Model 500)를 이용하여 면적 백분율로 구하였다. 열처리된 시료의 화학적 조성변화를 관찰하기 위해 원소분석기 (Yanaco Chn Coder MT-3)를 사용하여 정량적인 원소 분석을 행하였으며, 탄화된 핏치 분자의 집적상태를 분석하기 위하여 광원으로 Cu-K α (40 kV 20 mA)와 Ni 필터로 장착된 X-선 회절장치를 사용하여 측정하였다 (Rigaku, Japan). 결정의 높이 (L_c)는 다음과 같은 Scherrer formula를 이용하여 구하였다.

$$L_c = 0.02 = (K\lambda) / (\beta \sin \theta)$$

여기서,

K = Correction factor (general 1)

λ = Wavelength of the X-ray (Cu-K α = 1.5405 Å)

β = Full width of half maximum in radian

θ = diffraction angles

면간격 값은 다음의 Bragg equation을 이용하여 구하였다.

$$d = (n \lambda / 2d \sin \theta)$$

여기서,

d = Interlayer spacing

θ = Bragg's angle

λ = Wavelength of the X-ray (Cu-K α = 1.5405 Å)

결과 및 고찰

핏치와 벤조퀴논과의 반응. 콜 타르 핏치와 벤조퀴논과의 반응성을 확인하기 위하여 열분석을 행했다. Fig. 2에는 THF에 가용인 콜 타르 핏치와 *p*-

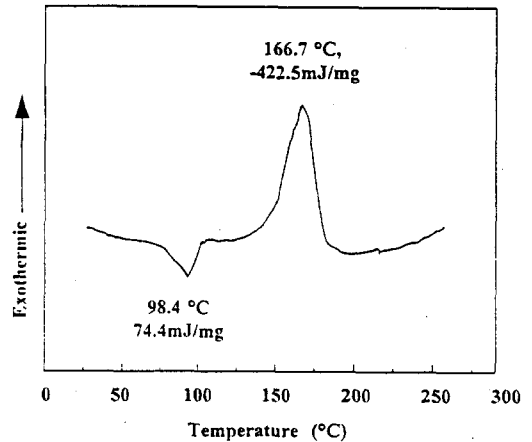


Figure 2. DSC thermal diagram of CP100; heating rate, 10 °C/min.

benzoquinone의 중량비 1/1 혼합물에 대한 DSC 결과이다. 98.4 °C의 흡열 피이크는 벤조퀴논의 용융에 의한 것이며, 167 °C의 피이크는 핏치와 벤조퀴논과의 반응에 의한 발열 피이크로 생각되어진다. 이러한 DSC 결과로부터 핏치와 벤조퀴논과의 반응 적정 온도를 설정할 수 있었으며, 반응 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼 분석을 행했다. Fig. 3의 (a)는 THF에 가용인 핏치의 경우, (b)는 30 wt.%의 *p*-benzoquinone에 250 °C에서 반응시킨 핏치의 스펙트럼이다. 원료 핏치의 IR 스펙트럼을 통해서 3040 cm⁻¹에서 방향족의 CH stretching, 1603 cm⁻¹에서 aromatic C=C stretching, 744 cm⁻¹에서 CH stretching (out of plane)에 기인한 흡수 피이크가 관찰되고 있다. 따라서 원료 핏치는 주로 방향족 환과 알킬기로 구성되어 있음을 알 수 있다. (b)는 벤조퀴논 30 wt.%를 반응시킨 시료의 FT-IR 스펙트럼으로 원료 핏치에서 관찰되지 않는 새로운 흡수 피이크가 1200 cm⁻¹ 부근에서 나타나는데 이것은 벤조퀴논과의 반응에 의해 C-O-C기가 생성되었음을 알 수 있다. 또한 CP와 *p*-benzoquinone과의 반응에 의하여 분자량이 크게 증가하는 것으로 밝혀졌으며, 그 분자량의 크기는 *p*-benzoquinone의 농도의 증가에 따라 증가함이 밝혀졌다.²³

Fig. 4에는 THF에 가용성분인 CP와 여기에 벤조퀴논을 30 wt.% 반응시킨 핏치 (MCP)를 350 °C에서 capillary rheometer (Instron Model 3221, U.S.

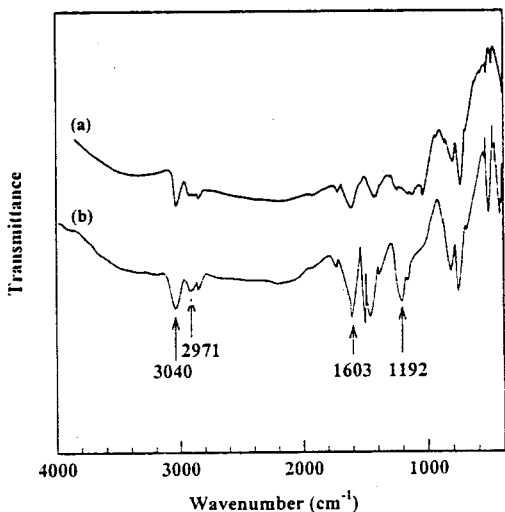


Figure 3. FT-IR spectra of the samples, (a) CP and (b) CP/BQ30.

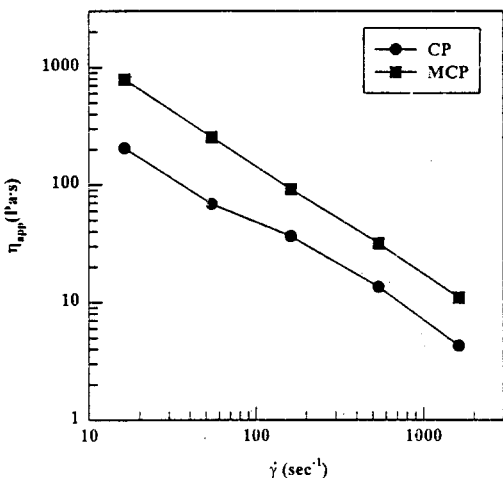


Figure 4. The relationship between η_{app} and $\dot{\gamma}$ of the samples heat-treated at 350 °C (SP+50 °C).

A.)를 사용하여 전단속도에 따른 용융점도의 변화를 비교한 것으로, 두 핏치 모두 전단속도에 따라 용융 점도가 저하하는 것으로 보아 전형적인 shear thinning형 재료임을 알 수 있었고 전단에 의한 적층의 해체 때문에 나타나는 결과로 추측된다.

열처리에 의한 이방성 소구체의 생성. Fig. 5-7은 420 °C에서 CP와 MCP함량 변화에 따른 각 처

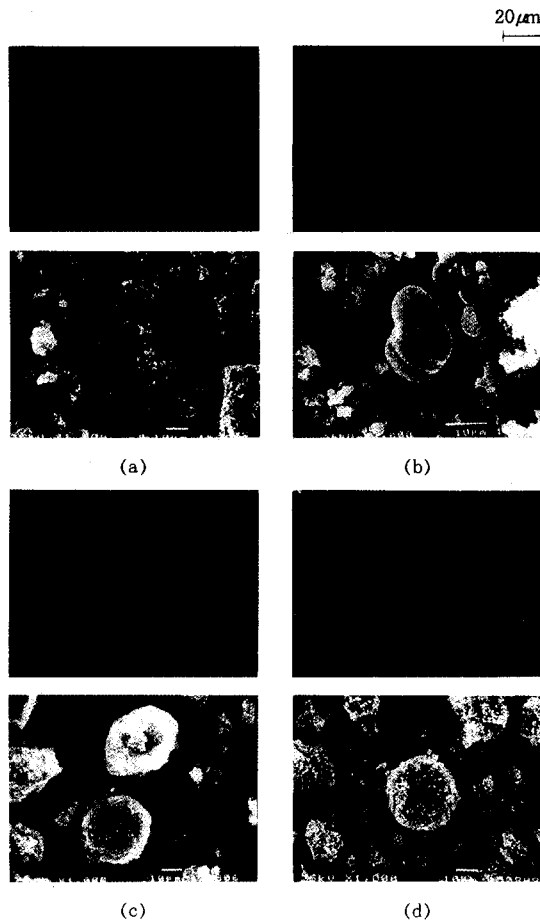


Figure 5. Polarized light and SEM photographs of the samples of composition 7/3(CP/MCP) at 420 °C; (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min, and (d) 120min.

리 시간별 편광현미경 사진과 피리딘 불용분의 주사 전자 현미경 사진결과이다. Fig. 5는 CP/MCP 함량이 7/3인 경우로 30분 열처리한 (a)의 경우 편광하에서는 등방성상을 나타내고 있으며, 메조페이즈 핵 생성 단계에서의 형태인 소구체가 존재하지 않고 있으며, 피리딘 불용분의 경우 전체가 미분말 형태로 엉겨 있는 상태를 보여준다. 60분 열처리한 (b)의 경우는 핵생성 단계에서의 소구체가 존재하고 있으며, 불용분의 경우도 직경 10 μm 정도의 마이크로비드가 생성된 것을 확인할 수 있다. (c), (d)는 열처리 시간이 90분, 120분인 것으로 열처리 시간이 증가함에 따라 이방성 소구체의 크기가 점차 성장하고

있으며, 불용분의 경우도 마이크로 비드외의 불용 성분이 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6은 CP/MCP 함량이 5/5인 경우로 (a)는 30분 열처리한 경우로 편광현미경 관찰 결과는 전체가 등방성 상을 보이나, 불용분의 SEM 관찰 결과 직경 $5\mu\text{m}$ 의 마이크로 비드가 생성된 것을 알 수 있다. 이것은 점도가 낮은 MCP성분이 분산상으로 존재하고, 점도가 낮은 CP성분은 매트릭스를 형성하는 것으로 생각되며, 이와같은 현상은 분자의 적정 유동성에 기인하여 마이

크로 비드가 생성된 것으로 생각된다. 60분 열처리한 (b)의 편광현미경의 경우 Brooks & Taylor형의 표면이 매끄러운 전형적인 이방성 소구체가 생성되고, 열처리 시간이 증가함에 따라 메조페이스가 성장 합체되고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 CP/MCP 함량이 3/7인 경우로 열처리 시간이 증가함에 따라 메조페이스가 성장 합체되어 (d)의 경우 120분간 열처리한 결과 상당부분이 벌크 메조페이스화 된 것을 볼 수 있으며, 불용분의 경우도 마이크로 비드외에 많은

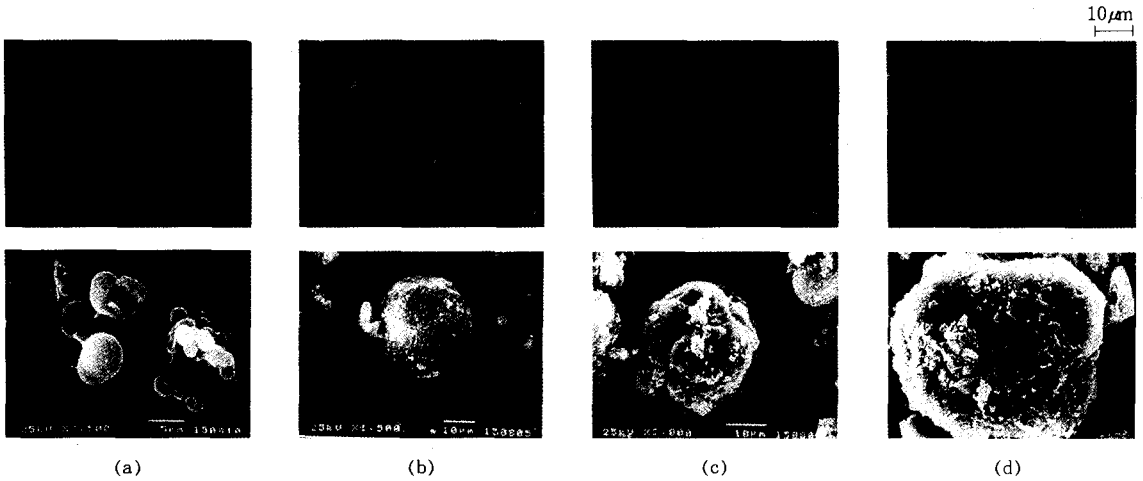


Figure 6. Polarized light and SEM photographs of the samples of composition 5/5(CP/MCP) at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$; (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min, and (d) 120min.

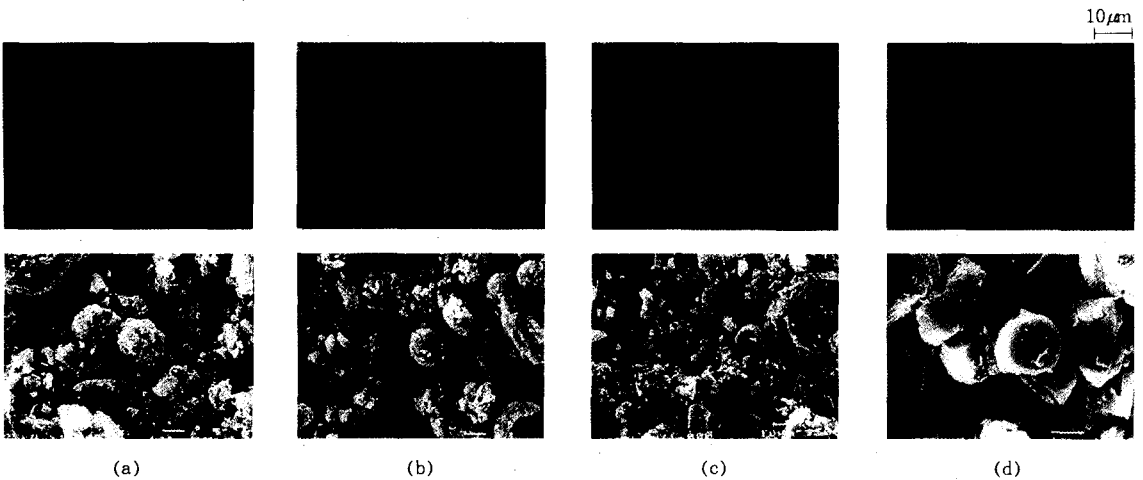


Figure 7. Polarized light and SEM photographs of the samples of composition 3/7(CP/MCP) at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$; (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min, and (d) 120min.

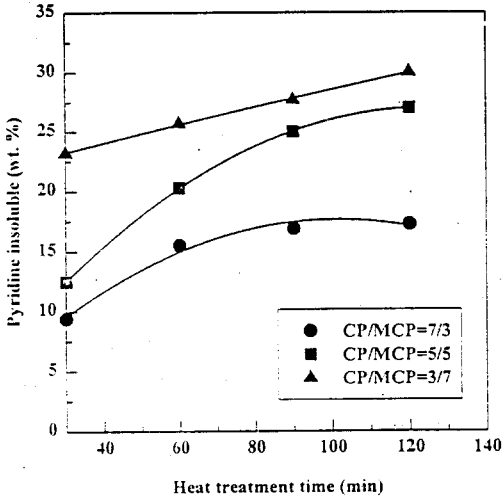


Figure 8. The effect of heat treatment time on pyridine insoluble fraction at 420 °C.

불용성분이 혼재되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 8은 420 °C에서 CP/MCP 함량과 시간의 변화에 따른 피리딘 불용분의 변화를 나타내었다. CP/MCP 함량이 7/3, 5/5, 3/7인 경우 420 °C에서 120분간 열처리하였을 때 각각 17.2, 26, 30 wt.%의 피리딘 불용분이 생성되었다. 분자량이 큰 MCP의 함량이 증가할수록, 열처리 시간이 증가할수록 피리딘 불용분의 함량이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있으며, CP/MCP 함량이 5/5인 경우가 3/7보다 증가속도가 빠른 것은 평균분자량이 상대적으로 작아 유동성이 커 열에 대한 분자량의 증가가 효과적인 것에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 광학적 방법으로 측정된 이방성 메조페이스 함량 변화를 면적 백분율로 나타낸 것으로 열처리 시간과 MCP의 함량이 증가할수록 지속적으로 증가하고 있으며, 420 °C에서 120분간 열처리하였을 때 CP/MCP 함량이 3/7인 경우는 60 면적%의 메조페이스가 생성되었다. Fig. 8과 9를 비교하여 보면 열처리 초기에 메조페이스는 피리딘 불용분이 상당량 생성된 다음 메조페이스가 생성되는 것을 보이며, 열처리 시간이 길어짐에 따라 메조페이스 생성속도가 피리딘 불용분 생성속도를 앞지르는 것을 보여준다. 또한 분자량이 큰 MCP의 함량이 증가할수록 이방성으로의 전환은 급속하게 진행되고 있음을 알 수 있다. Table 2는 각 함량별 420 °C에서 60분간 열처

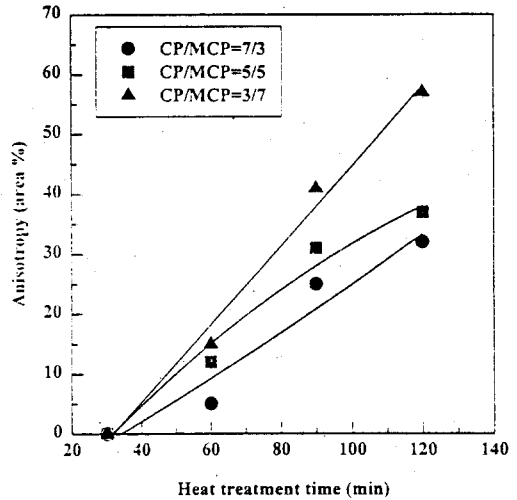


Figure 9. The effect of heat treatment time on anisotropy content at 420 °C.

Table 2. Elemental Analysis of CP/MCP Samples Heat-treated at 420 °C for 60min

element	C	H	N	S	O	H/C
samples	atomic ratio					
CP/MCP=7/3	90.35	3.58	1.20	0.59	4.28	0.47
CP/MCP=5/5	89.77	3.66	1.72	0.52	4.33	0.49
CP/MCP=3/7	90.02	3.60	1.36	0.50	4.52	0.48

CP; THF soluble pitch, MCP; CP reacted with 30 wt. % β -benzoquinone.

리된 시료의 피리딘 불용분의 원소분석 결과이다. 이들 원소분석 결과로부터 계산된 각 시료의 H/C 원자비의 값은 CP/MCP가 7/3인 경우는 0.47, 5/5는 0.49, 3/7은 0.48로서 거의 일정한 값을 갖지만, O의 함량은 벤조퀴논과 반응된 핏치인 MCP의 함량이 증가함에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다.

메조페이스 함량과 벤젠 불용분 및 β -Resin의 변화. β -Resin은 BI-PS성분(벤젠 불용분-피리딘 가용분)이며 가공하기에 가장 좋은 핏치성분으로 알려져 있다. 벤젠 불용분은 핏치 구성성분이 열처리에 의해 중축합 과정을 거쳐 메조페이스로 전환되기 전에 생성되는 것으로서, Fig. 10에 벤젠 및 피리딘 불용분과 메조페이스 함량의 관계를 나타내었다. 열처리 시간이 증가하여 메조페이스 함량이 증가함에 따라 핏치내에서의 중축합 반응에 의해 불용분의 함량이 지속적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 벤

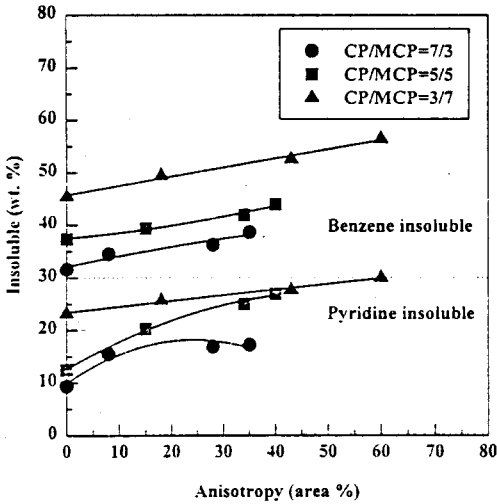


Figure 10. The relationship between anisotropy content and the fraction of benzene or pyridine insoluble (wt. %).

젠 불용분과 피리딘 불용분은 열처리 시간이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 것이 매우 균형적임을 알 수 있다. 즉 핏치의 구성성분이 벤젠 불용분으로 전환된 후 점차 메조페이스로 전환됨을 알 수 있다. 이 과정을 좀더 상세히 살펴보기 위해 벤젠 불용분이며 피리딘 가용분인 β -resin과 메조페이스와의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. Whittaker와 Gridstaff에²⁴ 의하면 핏치 \rightarrow β -resin \rightarrow 메조페이스 단계를 거친다고 하였고, 또한 β -resin은 메조페이스를 형성하기에는 충분한 분자량을 가지지는 못하나, 핏치성분이 어느정도 중·축합된 상태의 성분으로 메조페이스의 전구체 (precursor) 역할을 한다고 하였다. Riggs²⁵ β -resin을 핏치성분중 메조젠 (mesogen) 성분이라 하였다. Fig. 11에서 CP/MCP 함량이 3/7인 경우가 7/3, 5/5보다 메조페이스 생성이 빠른 것은 메조젠 성분을 상대적으로 많이 함유하고 있는 MCP의 함량의 증가가 메조페이스로의 빠른 전환에 영향을 미친 것으로 생각된다.

핏치의 탄화와 X-선 분석. 열처리된 시료 CP(a), MCP/CP(b), MCP (c)를 1000 °C에서 1시간 탄화시켜 편광현미경으로 광학구조를 관찰한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. (a)에서는 전체가 흐름상 (flow domain)의 이방성 조직을 가지는 전형적인 니들 코

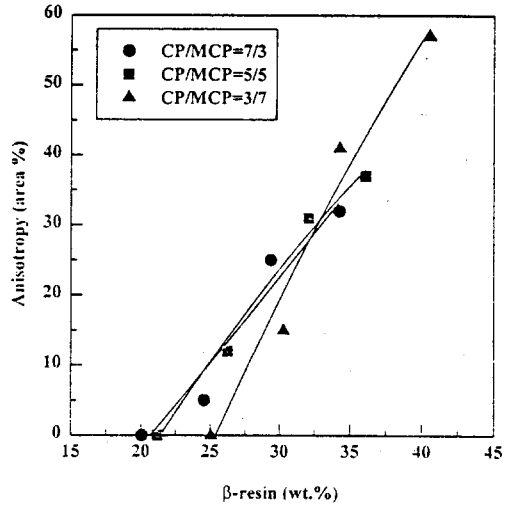


Figure 11. The relationship between content of anisotropy and fraction of β -resin. *BI-PS.

크스 (needle coke)의 조직을 보여주고 있다. 비교적 점도가 낮은 CP는 장시간 분자 유동성을 유지할 수 있으므로 전체적으로 잘 배향하여 메조페이스로 전환된 흐름상 (flow domain)을 보이는 것으로 생각된다. (c)의 경우 모자이크 (mosaic) 구조를 가지는 것으로 보아 BQ와 반응된 핏치의 분자량이 커 메조페이스로 전환되기에 충분한 분자 유동성을 갖지 못한 결과 전체가 모자이크 구조를 갖는 것으로 생각된다. (b)의 경우는 MCP/CP가 5/5인 경우로 (c)에 비해 분자의 유동성이 허용된 결과 흐름상 (flow)을 보이나 CP(a)에 비해 메조페이스의 영역 (domain)의 크기가 작아진 것으로 생각된다. Table 3에는 이때의 탄화 수율을 나타내었다. 분자량이 큰 MCP의 함량이 증가할수록 높은 탄화수율을 나타냈다.

일반적으로 핏치류의 X-선 회절 분석을 통하여 얻을 수 있는 자료들은 평면분자 사이의 거리를 의미하는 면간격과, 평면분자판들의 적층을 나타내는 결정의 높이 L_c , 그리고 이들 결정의 폭을 의미하는 결정의 너비 L_a 등이다. 이러한 값들은 흑연화의 정도와 흑연화성이 좋은지 여부를 판별하는 기준이 된다. 이들 결정구조는 제조된 탄소재료에 있어서의 탄성율과 열전도도, 전기전도도 등을 판가름하는 중요한 인자이다. Fig. 13에 CP와 CP/MCP=5/5인 시료와 MCP시료를 1000 °C에서 1시간 탄화시킨 시료의

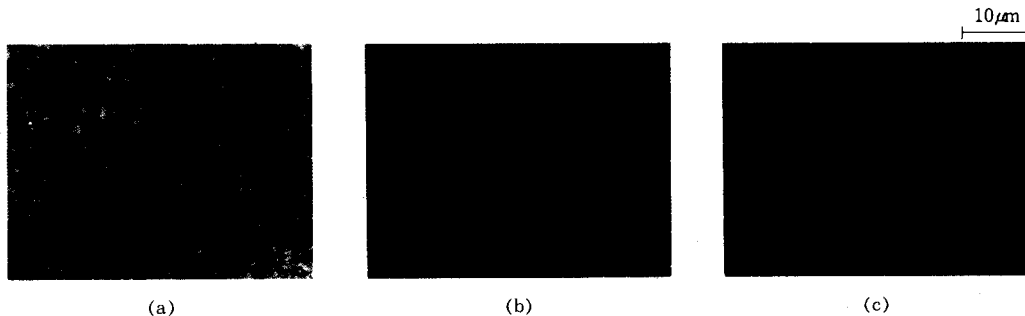


Figure 12. Polarized light micrographs of the samples carbonized at 1000 °C for 1 hr; (a) CP, (b) CP/MCP=5/5, and (c) MCP.

Table 3. Carbonization Yield* at 1000 °C for 60min

samples	carbonization yield (wt.%)
CP	60.7
CP/MCP=5/5	69.4
MCP	85.6

CP; THF soluble pitch, MCP; CP reacted with 30 wt. % p-benzoquinone,

$$*Carbonization\ yield = \frac{\text{sample wt. of HTT at } 1000\text{ }^\circ\text{C}}{\text{sample wt. of HTT at } 500\text{ }^\circ\text{C}} \times 100(\%)$$

Table 4. The Crystal Structure of Samples Carbonized at 1000 °C for 60min

samples	Bragg angle	interlayer spacing d_{002} , (Å)	crystallite stack height L_{c002} *, (Å)
CP	24.98	3.56	22.6
CP/MCP=5/5	25.85	3.54	20.1
MCP	25.01	3.55	16.5

* $L_{c002} = (K\lambda)/(\beta \cos \theta)$, $\lambda=1.5405$, θ =diffraction angles, β =full width of half maximum in aradian, K =constant.

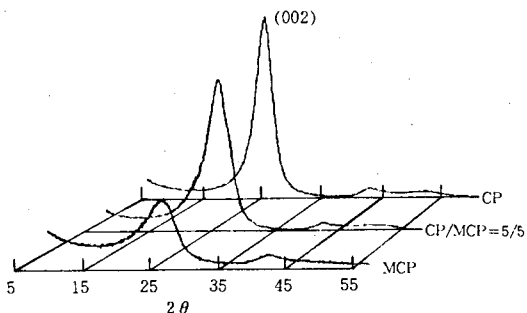


Figure 13. X-ray diffraction curves of the samples carbonized at 1000 °C for 1 hr.

X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. (002)면의 피크의 강도는 CP의 함량이 증가할수록 커지는데 이것은 편광현미경의 광학구조와 일치된 결과를 보여준다. 메조페이스 발달정도 즉, 배향정도가 크고 메조페이스 영역 (domain)의 크기가 큰 것이 X-선 회절 분석 결과, 큰 L_c 로써 정량적인 수치로서 구조의 차이를 잘 나타내고 있다. X-선 회절 결과로부터 Scherrer formula를 이용하여 결정의 높이 L_c 를 구한 것을 Table 4에 나타내었다. 분자량이 상대적으로

로 작은 CP의 농도가 클수록 L_c 값은 크다. 이것은 분자량이 작을수록 열처리과정에서 점도가 낮아 유동성이 크며, 적층이 용이하여 큰 L_c 값을 나타내는 것으로 생각된다.

결론

콜타르 핏치와 여기에 벤조퀴논을 반응시켜 화학적으로 개질시킨 MCP를 혼합, 열처리하여 마이크로 비드를 제조하는데 있어 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분자량이 서로 다른 두 종류의 핏치를 혼합하여 마이크로 비드를 제조할 수 있었다.
2. 이방성 소구체의 발생은 주로 등방성 핏치내의 2차 QI (secondary quinoline insoluble)의 응집에 의하여 이루어지며, 발생된 구체의 성장은 등방성 핏치내에 존재하는 β -resin 성분들이 구체내로 전환되어 이루어짐을 알 수 있었다. 특히 420 °C에서 열처리 시간과 분자량이 큰 MCP의 함량이 증가할수록 이방성으로의 전환은 빨랐다.
3. MCP의 큰 분자들은 초기 열처리 단계에서는

메조페이스 생성의 핵으로써 작용할 수 있어 PI의 증가와 이방성 함량의 증가에 기여할 수 있으나, 탄화단계에서는 분자유동성의 저하로 MCP 함량에 관계없이 큰 영역 (domain)을 갖는 메조페이스로의 발달을 저해한다.

4. 분자의 적층된 높이(L_{c002})는 분자량이 큰 MCP의 함량이 증가할수록 감소하였으며, 면간격 값(d spacing)은 이방성 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 가졌다.

감사의 글: 이 연구는 '95년도 전남대학교 자동차연구소 학술연구비에 의하여 행하여 졌습니다.

참 고 문 헌

1. 日本電池(株), JP 05,325,947 (1993).
2. 山田太良, 柴田薫, 本田章市, 炭素(日本), **88**, 2 (1977).
3. H. Honda, Y. Yamada, S. Oi, and K. Fukuda, *TANSO(JAPAN)* **7**, 3 (1973).
4. Y. Yamasa, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi, and K. Fukuda, *Carbon*, **12**, 307 (1974).
5. 都甲明, JP 50,60595 (1973).
6. 特田勳, 炭素材料の化學と工學, 朝倉書店, p. 100-103, 1990.
7. Repsol Petroles, S. A. EP 585, 193 (1993).
8. M. Kodama, T. Fujiura, K. Esumi, K. Meguro, and H. Honda, *Carbon*, **26**, 595 (1988).
9. H. Honda, T. Fujiura, E. Ikawa, K. Esumi, K. Meguro, and H. Honda, *ibid.*, **29**, 43 (1991).
10. G. D. Brooks and G. H. Talyor, *Carbon*, **3**, 185 (1965).
11. I. Mochida, K. Maeda, and K. Takeshita, *Carbon*, **15**, 17 (1977).
12. K. J. Huttinger, *Carbon '72*, Arbeitskreis Kohlenstoff der Deutschen Keramischen Gesellschaft E., Barden-Baden, p. 5 (1972).
13. C. A. Kovac and I. C. Lewis, *13th Conf., Carbon*, 199 (1977).
14. F. Kfoury, H. Gasparoux, P. Delhaes, F. Albugues, and Y. Grenie, *16th Conf., Carbon*, **80** (1983).
15. W. Berger, H. W. Kammer, and C. Kummerlowe, *Makromel, Chem., Suppl.*, **8**, 101 (1982).
16. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Vol. 1, Academic Press, New York, 1978.
17. J. H. Southern and R. L. Ballman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 175 (1973).
18. 大阪瓦敷(株), JP 05, 283, 060 (1993).
19. T. Nagamra and K. Tozawa, *Progress in Batteries & Solar Cells*, **9**, 209 (1990).
20. Y. Matsumura, S. Wang, and J. Mondori, *Carbon*, **33**, 10 (1995).
21. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 22, 4 (1994).
22. ASTM D3104 (Mettler softening point method).
23. K. S. Yang, C. Kim, J. H. Choi, H. Kumagai, and Y. Sanada, *22nd Biennial Conference on Carbon*, San Diego, p. 212-213, July 16-21, 1995.
24. M. P. Whittaker and L. I. Grindstaff, *Carbon*, **10**, 165 (1972).
25. D. M. Riggs, Ph. D. Dissertation, Rensselaar Polytechnic Institute, Troy, New York (1979).