

# 특수재료 개발을 위한 피치의 가공과 Hot Stage Observation

Hot Stage Observation and Preparation of Mesophase Pitch  
for Developing of Special Material

權 寧 倍 \* · 金 鴻 \*\*

*Young Bae, Kwon\* · Hong, Kim\*\**

## Abstract

A series of extraction were carried out to prepare carbonaceous materials with various physical properties. Each fraction extracted by Solvents were analyzed by means of elemental analyzer and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nmr Speetrophotometer.

From the determination of GPC, distributions of average molecular weight each extract represented at range of from 238 to 1,402.

The investigation of the reaction mechanism for the extracted samples were observed by Hot-Stage Microscopy. Also, we were able to discover the widespread information for the formation of mesophase from the experimental results.

여러가지 물리적 특성을 갖는 탄소를 많이 포함하는 재료를 만들기 위하여 Pitch를 원료로 하여 계열추출실험을 수행하였다. 용매에 의해 추출된 각각의 추출물들은 원소분석기와 NMR, GPC 에 의하여 분석되어졌다. 이러한 결과로부터 평균 분자량분포가 238~1,402 를 갖는 시료들을 얻을 수 있었다. 추출시료들에 대한 반응기구의 탐색은 Hot stage에 의하여 관측되어졌다.

우리는 이러한 실험결과로부터 메조페이즈의 형성에 관한 폭넓은 정보를 발견할 수 있었다.

는 것 중의 하나가 새로운 재료의 개발에 관한 문제이다. 이는 지금껏 금속을 위주로 하여 형성되어진 재료의 세계에 새로운 과학문명의 발달과 빠른 진취는 또 다른 문제를 제기하기 때문이다. 1939년 처음으로 Nylon 이 개발되면

## 1. 서 론

현재의 세계사 속에서 가장 크게 움직이고 있

\* 昌原本所 公害防止設備室長 ; Head of Anti - pollution Lab.

\*\* 昌原本所 公害防止設備室 ; Member of Anti - pollution Lab.

서부터, 그의 기술을 향상시키고 진척시키려는 노력은 계속되어 왔으며, 또한 그를 바탕으로 하는 각종 Composite 의 제조와 기술이 넓은 영역에 걸쳐 확산되어졌다. 그러나 최근의 급속한 항공산업, 우주산업 및 Missile 공업이 발달함에 따라 특수하고 유일한 물리적 · 화학적 성질의 Combination 을 이루는 특수재료가 강력히 요구되어 왔다. 이중 하나가 High modulus, High strength 를 갖는 Carbon fiber 의 Composite 인 것이다. 이 Carbon fiber composite 는 강철보다 강하고, 알루미늄보다 가벼운 물리적 성질과 안정한 탄소원자를 기반으로 하는 화학적 성질이 우수하지만 높은 생산비를 갖고 있어 넓은 영역에서의 이용이 극히 제한되어져 왔다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 1970년대 중반부터 Pitch 를 원료로 하는 Carbon fiber 를 제조하는데 많은 노력을 기울였다. 1965년 Otani 는 N<sub>2</sub> 속에서 400 ~ 415 °C, 30 min. 에서 Polyvinyl chloride 를 Pyrolyzing 시킨 후 500 ~ 1,350 °C에서 Carbonizing 시켜 Isotropic carbon fiber 를 만들었다. 이때의 Modulus 는 256,000 Psi로서 이론치인 8 × 10<sup>6</sup> Psi 보다 극히 작아 Fiber 내에 Crystalline orientation 을 갖지 못했었다. 또한 Brooks 와 Taylor 는 핏치내에서 Mesophase 를 최초로 발견하고, 그의 Model 을 학회에 발표하였다. 독일의 유명한 Fitzer 는 2차세계대전이 끝난 직후부터 Silicon composite 로부터 Carbon fiber 의 연구에 이르기까지 그의 모든 생애를 바쳐 진력하여 현재 Mesophase -based carbon fiber 와 그의 Composite 에 세계적 연구평가를 받고 있다. 그밖에 유명한 물리화학자인 미국의 Singer 등은 25 ~ 100 × 10<sup>6</sup> Psi 의 Elastic moduli 를 갖는 Carbon fiber 를 Pitch 로부터 제조하는데 성공하였다. 이러한 Carbon fiber 를 만드는 Precursor 로서는 Rayon, PAN 및 Mesophase Pitch 를 들 수 있다. 이들의 물리적 특성을 Single crystal graphite 와 비교하여 표 1에 제시하였다.

표 1. Comparison of Properties of Carbon fibers from different Precursors

Precursor	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Young's Modulus (GPa)	Electrical Resistivity (10 <sup>-4</sup> ohm - cm)
Rayon (Thornel 50)	1.66	390	10
PAN (Thornel 300)	1.74	230	18
Mesophase Pitch (LT) (HT)	2.1 2.2	340 690	9 1.8
Single Crystal Graphite	2.25	1,000	0.40

한편, 현재 시판되는 PAN (상품명 T-300) 과 Mesophase pitch 로부터 만들어진 Carbon fiber (P-25, P-55, P-75, P-100)의 Tensile strength 를 보면 PAN이 3.4 × 10<sup>3</sup> Mpa 인데 반하여, P-25 ~ P-100에서는 1.3 ~ 2.4 × 10<sup>3</sup> Mpa 이고 Shear strength에서 PAN이 110.3 Mpa 인데 반하여, P-25 ~ P-100들은 68.9 ~ 103.4 Mpa 을 갖고 있다. 또한 Thermal conductivity 에서 PAN은 8 W m<sup>-1</sup> k<sup>-1</sup> 인데 반하여 P-25 ~ P-100은 110 ~ 375 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 을 나타내고 있어 Mesophase-based carbon fiber 는 그의 재료가공에 따라 얼마든지 필요한 물리적 성질을 부여할 수 있으며 또한 제조비용이 매우 싸다는 장점을 갖고 있다. 그러나 이러한 Mesophase pitch 로부터 Carbon fiber 의 제조기술은 많은 어려움을 내포하고 있다. 그것은 Mesophase 라는 메카니즘이 상세히 밝혀져야만 하기 때문이다. 이를 위하여 1975년 Lewis 는 최초로 Mesophase 를 직접 관찰하기 위하여 Hot - stage 를 창작하였으며, 1979년 Hoover 등은 이를 독창적으로 개선시켜 특수 카메라와 Video system 을 갖춘 Cinemicroscopy 를 이용하여 Mesophase 의 Dynamics 를 기록하기에 이르렀다. 그 결과 천연 Pitch 로부터

High modulus, High strength를 갖는 Anisotropic carbon fiber를 제조하는데 매우 중요한 정보를 얻을 수 있으며, 이 학문은 1980년대를 자극하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 풍부하고 값싼 韓國産 피치를 Starting material로 하는 탄소섬유를 제조할 목적으로 천연 피치를 가공하여, 그의 화학적 특성을 규명하였다. 또한 Hoover 등이 사용한 특수 Hot stage를 이용하여 Mesophase의 Dynamics를 관찰하고, 출발물질의 구성 성분이 Mesophase pitch를 제조하는데 어떠한 관계를 갖고 있는가를 밝히고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

피치 추출에 사용한 Organic solvent로서는 Acetone, Benzene, 및 Toluene의 순수 및 그의 혼합용액들이었다. 출발물질로서는 Sample 1과 Sample 2로 표시된 천연 피치를 사용하였다.

### 2.2 장 비

추출을 위해서는 Stirring motor, Cooling unit 등이 장치된 Volume 6ℓ의 Reactor가 사용되었다. Mesophase 관측에는 특별하게 설치된 Temperature controller, Video system, Cooling unit 및 Cinemicroscopy로 이루어진 Hot stage가 사용되었다. Elemental analyzer, NMR Spectrophotometer, Gel permeation chromatography 등이 분석에 사용되어졌다.

## 3. 결과 및 토의

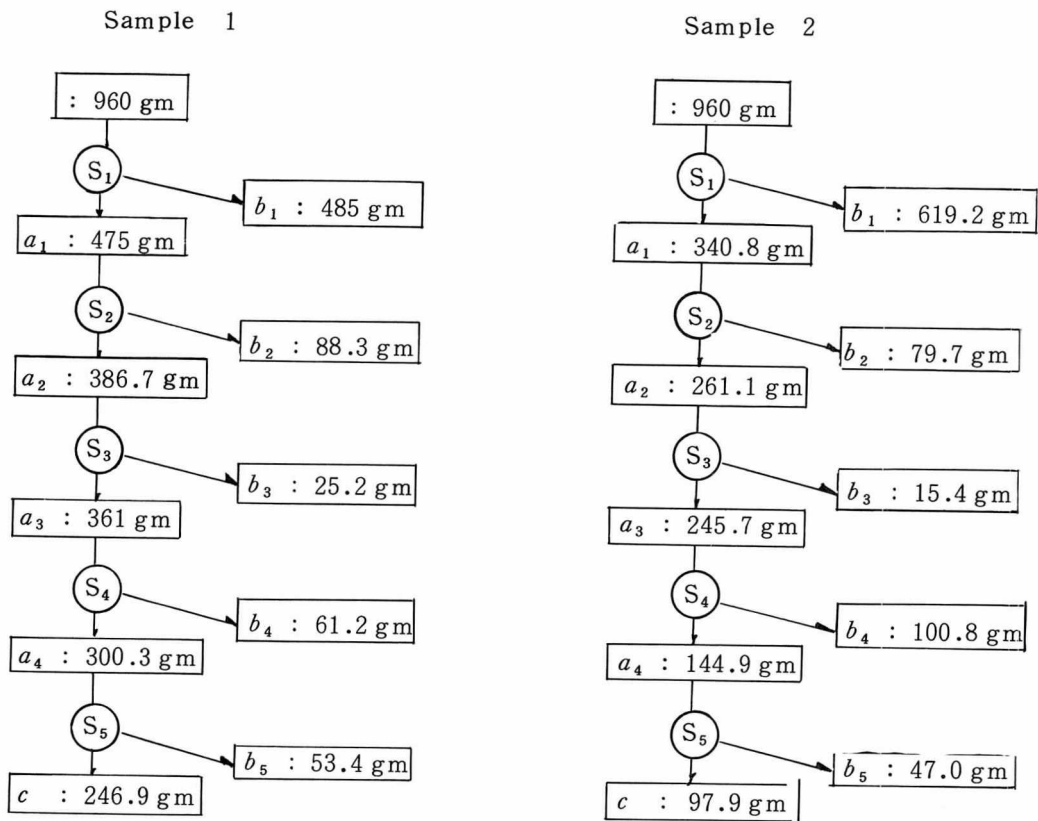
여러 Organic solvent의 계열에 의하여 추출 분리된 Fraction의 Solubility를 계산하였

으며, 그 결과를 Block 1에 나타내었다. 사용한  $S_1 \sim S_5$ 의 계열 Solvent들은  $S_1$ 에서는 Soluble power가 약한 것이었으며,  $S_2, S_3, S_4, S_5$ 로 갈수록 매우 강한 용해력의 Solvent로서 구성되어졌다. 1단계 Soluble  $b_1$ 은 끈끈한 Semi-solid type의 물질이 추출되어졌으며,  $b_5$ 로 갈수록 이들의 Extracts들은 매우 큰 Hardness를 갖고 있었다. Sample 1과 Sample 2에 대하여 측정된 QI 값은 Raw material에 있어서 Sample 1이 5.9 Weight percentage, Sample 2에서 0.1 Weight percentage를 나타내었다. 또한 이들의 Softening point는 Sample 1에서 85°C, Sample 2에서 115°C이었다. C/H ratio는 Sample 1에서 1.76, Sample 2에서 1.44였다.

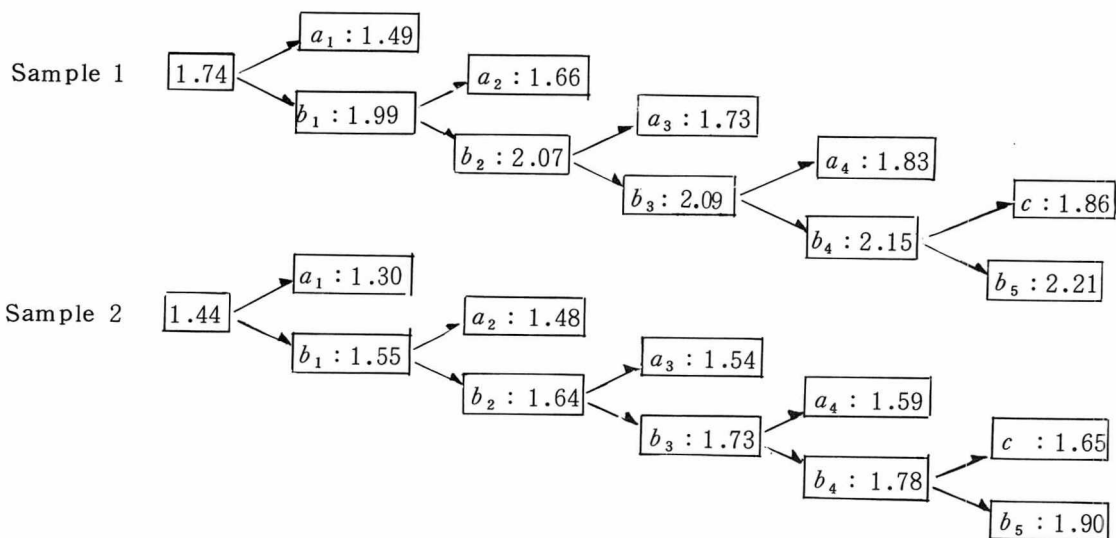
Sample 1의 Final insoluble은 246.9 gram을 나타내고 있어 Sample 2보다 더 Heterogeneous material을 포함하는 것으로 나타나 있다. Sample 1과 Sample 2에 대한 각 Fraction의 Sample들을 Elemental analyzer로서 분석한 C/H ratio를 Block 2에 나타내었다.

Block 2에서 볼 수 있듯이 C/H의 Ratio는 Sample 1과 Sample 2에서 Insoluble들은 다소 Starting material과 근소한 차이를 나타내고 있으나, Solubles에 있어서는 점차 높은 농축도를 보이고 있다. 이러한 현상은 초기 Pitch상의 Hydrogen compounds가 점차 제거되어지고, Carbon compounds가 크게 추출물에 옮겨져 Condensation된다는 것을 의미한다. 이들의 화학적 구성을 NMR과 GPC로서 측정된 측정치를 표 2에 나타내었다.

표 2에 제시된  $\alpha, \beta, \gamma$ 를 종합분석하여 Schematic diagram으로 그려서 그들의 Chemical composition을 나타낸다면 매우 재미난 현상을 볼 수 있을 것이다. 즉 Soluble  $b_1$ 에서는 작은 Aromatic ring의 Compound에 Side chain이 길게 달린 물질로 구성되어



Block 1. The fractionated amount of Sample 1 and Sample 2 extracted by using a series of organic mixture. (S). a: Insoluble, b: Soluble, c: final Insoluble



Block 2. Ratio of Carbon atom Versus hydrogen atom existing in extracts of Sample 1 and Sample 2.

표2. Ratio of aromatic Carbon Compound VS. aliphatic carbon compound( $\alpha$ ), aromatic hydrogen compound VS. aliphatic hydrogen compound( $\beta$ ), and average molecular weight distribution( $\gamma$ ), of each of the fractionated samples.

		$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
Sample 1	$\alpha$	13.8	15.4	14.1	$\infty$	$\infty$
	$\beta$	6.32	7.49	8.93	10.48	10.52
	$\gamma$	238	367	370	556	765
Sample 2	$\alpha$	3.4	7.3	6.4	4.2	6.4
	$\beta$	1.06	1.26	1.60	1.41	1.12
	$\gamma$	354	541	538	1,010	1,402

질 것이고,  $b_2$ 에서  $b_5$ 로 갈수록 이런 구조는 매우 크게 변화되어질 것이다. 그 이유는 Aromatic carbon 對 Aliphatic carbon의 비가 크게 증가하고 있어 Anthracene과 Phenanthrene을 모체로 하는 분자구조와 Pyrene 및 Chrysene을 기본으로 하는 분자구조의 복잡한 양상이 나타나기 때문이다. 그러나 Sample 1과 Sample 2를 비교하면, Sample 1에서는  $\alpha$ 값이 거의 무한대의 값을 나타내고 있는 것은 Sample 1이 2보다 응축된 분자구조로서 서로 상이함을 나타내 준다. 결국 추출 마지막 단계의 분자량은 매우 크며 이들은

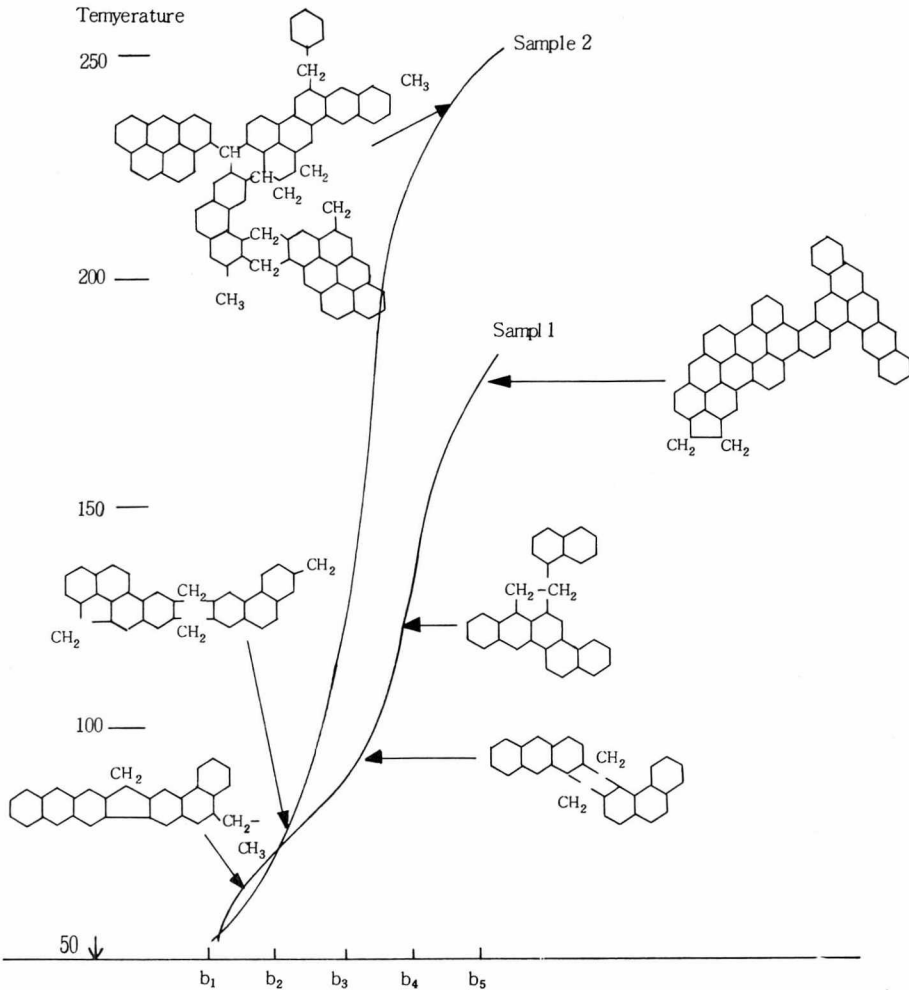


그림1. Proper Model Structures of the extracted materials and incipient melting points observed by the Hot Stage Microscopy

좋은 Mesophase를 형성할 수 있는 조건을 갖게 될 것이다. 그림 1에 Hot stage를 이용하여 관측된 Melting point와 Chemical analysis의 data를 통해 구성된 분자모델을 함께 나타내었다. 그림 1에서도 표 2의 실험적 사실과 일치함을 보인다. 즉 우리들은 Molecular weight가 큰 것은 Boiling point가

높아야 하며 그의 분자 역시 큰 에너지를 요하게 된다. 이러한 결과는 Hot stage를 사용했을 때만 얻을 수 있는 매우 중요한 정보인 것이다. Sample 1에 대한 Hot stage 관찰 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3에 나타낸 결과는 1979년전까지만 해도 Betting method에 의하여 형성과정을 기록한 Photograph 보

표3. Results of the hot stage observation its extracts and sample 1.

Material	Hot stage observations
Rawpitch	Melting observed at about 85°C Mesophase formation at 385°C find birdfeather like type. The mesophase contains little isotropic particles within developed bulk mesophase at 400°C. Be converted to coke at 400°C.
b <sub>1</sub>	Viscous liquid at room temperature. Appears to continual distillation by 350°C. No mesophase during heating by 370°C, become to black color from the above temperature.
b <sub>2</sub>	Begins to melt at 90°C. No mesophase during heating to 400°C. Converted to black color at 418°C.
b <sub>3</sub>	Start to soft at 85°C. No mesopase formed and converted toward to black at 398°C.
b <sub>4</sub>	Begins to melt at 152°C, melting procedure was obseved accompany with developing gas bubbles. Homogeneous melting phenomena become at 215°C.
b <sub>5</sub>	Melting observed over the range of from 180°C. to 260°C. having much developing gas bubbles at 350°C, homogeneous melting surface. At 400°C, mesophase formation observed in overall surface with a number of anisotropic spherules. The mesophase formation continues at temperature from 430°C. to 440°C, accompany with growth as well as coalesence. The bulk mesophase began at 446°C and nearly process to 460°C.
C	No melting and no wetting during heating by 470°C.

다 매우 유익함을 볼 수 있다. 표 3의 탈수소화 Reaction mechanism의 모든 것을 생생하게 Video tape에 수록하여 기록된 내용들이다. 그러므로 이의 직접관찰은 Extraction method의 Evaluation 및 그의 Process를 규정짓는 정보와 Mesophase pitch의 Spinning process에서 가장 중요한 Rheological properties의 Optimum condition을 제공한 것이며 최종 생성물질인 Carbonaceous pitch-based carbon fiber의 물리적, 화학적 특성을 예측하는 데 매우 중요한 자료가 된다. 여기서 촬영한 Photograph들은 Meso-phase mechanism을 새로운 차원에서 해석하는데 이용될 것이다.

#### 4. 결 론

그림 1과 표 3으로부터 Mesophase를 형성하기 위한 분자량의 크기는 최소한 500~600 이상이어야 한다는 것을 Hot-stage를 통하여 알 수 있었다. 또한 낮은 Fraction에서의 물질들은 쉽사리 높은 온도에서 성장과정을 갖지 못하고 탄화하여 버린다. 그러므로 적절한 Dehydrogenation condensation reaction을 갖지 못하는 것으로 나타나 있다. 이러한 결과는 최종물질의 물리적·화학적 특성이 출발물질과 가공조건에 따라 크게 의존한다는 중요한 정보를 Hot-stage로부터 얻을 수 있게 됨을 뜻한다.