

탄소/탄소 복합재를 위한 메조페이스 핏치의 안정화

임연수

명지대학교 무기재료공학과
(1997년 7월 24일 접수)

Stabilization of Mesophase Pitch for Carbon/Carbon Composites

Yun-Soo Lim

Dept. of Inorganic Materials Science and Engineering, MyongJi University

(Received July 24, 1997)

요약

안정화는 메조페이스 핏치로부터 탄소/탄소 복합재 제조시 연속되는 탄화공정에서 메조페이스가 녹지 않게 만들기 위한 가장 중요한 단계이다. 이것은 일반적으로 안정화된 형태와 마찬가지로 메조페이스 형태도 최종의 탄소/탄소 복합재에 큰 영향을 주기 때문이다. 그런까닭에, 안정화된 메조페이스 핏치의 시험을 통해 탄소/탄소 복합재의 성질을 유추해 볼 수 있다. 본 연구에서는 용매 및 산성화 용매에 의해 A-240 석유계 핏치로부터 추출된 핏치를 사용하여 열처리에 의해 메조페이스를 제조하였다. 공기에 의한 산화성 안정화와 화학자유라디칼(chemical free radical)에 의한 비산화성 안정화를 수행하였다. 용해성 고분자가 안정화가 되면 용매에 녹지 않는 성질을 이용하여 안정화 정도를 측정하였다. 비산화성 안정화 메조페이스 핏치와 산화성 안정화 메조페이스 핏치가 비교되었고, FTIR이 반응기 그룹에 대한 정보를 추가적으로 입증하였다.

ABSTRACT

Stabilization is a key stage in the production of advanced carbon/carbon composites (ACC) from mesophase pitch, to render the mesophase infusible and the prevention of puffing during the subsequent carbonization. It is generally known that stabilization process as well as properties of mesophase pitch has a great deal of influence on the properties of the resultant ACC. Hence, it is possible to infer the properties of ACC by examining the stabilized mesophase pitch. In this study, extractions by solvents or acidified solvents extraction were carried out from the A-240 petroleum pitch. The extracted pitches were made into mesophase by heat treatments. Oxidative stabilization by air and non-oxidative stabilization by a chemical free radical initiator were performed. When a soluble polymer is fully stabilized, it should become insoluble in solvents. This phenomenon was used to estimate the degree of stabilization. The non-oxygen stabilized mesophase pitch powder was compared with the air stabilized mesophase pitch powder. FTIR provided additional information on the functional groups.

Key words : Stabilization, Mesophase pitch, Carbon/carbon composites, A-240 pitch

1. 서 론

핏치제 탄소/탄소 복합재제조공정에서 가장 중요한 공정은 안정화이다. 안정화는 탄화공정에서 일어나는 메트릭스의 녹음현상 방지와 팽창현상을 막아 요구되었던 형상을 유지하는 것을 목적으로 한다.¹⁾ 안정화 공정은 최초 탄소섬유 제조공정^{2,3)}에서 채택이 되었는데, 이는 핏치가 열가소성 성질을 가지고 있어 탄화과정에서 녹아 섬유의 형상을 잃기 때문에 공기중의 산소를 통한

가교반응을 통해 탄소섬유에 존재하는 용융성분을 제거하고자 하는 것이다. 즉, 섬유를 탄화 및 흑연화할 때 형상을 유지하게하는데 그 목적이 있었다. 그렇기 때문에, 제거될 용융성 성분의 양과 안정화에 요구되는 시간은 핏치의 종류에 따라 매우 다양하게 나타나고, 최종제품의 성질에도 큰 영향을 준다.⁴⁾ 그러므로 과도한 안정화는 과잉의 산소가 핏치에 존재하게 되어 탄소섬유 성능에 역효과를 나타낼 수 있으므로 상당한 주의를 필요로 한다.⁵⁾ 안정화를 위한 여러 변수를 보면, 안정화 온도, 시

간, 승온속도, 메조페이스 팫치의 화학적 조성 뿐만 아니라 메조페이스 팫치의 반응성도 큰 영향을 받는데 이는 산소의 확산속도에 의해 영향을 받는다. 일반적인 안정화 공정은 팫치의 연화점 이하의 온도에서 수행이 되어야 하기 때문에 긴 시간이 요구되어 값비싼 공정으로 분류되고 있다.^{2,9)}

Wapner⁸⁾ 등에 의하면 메조페이스 팫치가 공기중에서 가열이되면 중량의 변화를 두 가지의 반응을 통해 해석하였다. 산소의 흡착-확산 반응을 일으켜 무게 증가를 나타내는 1단계를 거쳐, 2단계에서는 분해-증발(가스화) 반응에 의해 무게감소가 일어난다고 하였다. Stevens와 Diefendorf⁹⁾는 충분한 안정화를 위해서는 확산 속도가 안정화 공정의 속도를 제어한다고 밝혔다. A-240 석유팻치로 제조된 메조페이스 팫치의 경우 6%의 질량 증가는 260°C에서는 40분 정도 필요로 했고 안정화 초기에는 무게의 증가가 일어나다가 서서히 무게감소가 일어나는 현상을 보여 Wapner의 이론을 뒷받침했다. White와 Sheaffer¹⁰⁾는 탄소섬유의 경우 섬유의 radial방향으로 표면에서부터 중심부로 산화반응에 의해 표면에 skin구조가 나타남을 밝혔다. 또한 Mochida¹¹⁾ 등은 메조페이스계 탄소섬유의 안정화에 의한 화학적인 변화를 반응기 그룹(functional group), 최적의 산소량, 유기용매에 대한 용해도 등에 대해 밝혔고, Cogburn¹²⁾은 고온의 산화성 분위기에서의 탄소섬유의 강도 감소를 밝혔다. 이것은 탄소섬유의 경우 저온에서 장시간동안의 안정화만이 섬유의 강도를 보호할 수 있다는 것이다. 이렇듯, 안정화는 주로 탄소섬유 제조에 관련하여 연구가 진행되었고, 메조페이스계 탄소/탄소 복합재에 관련되어서는 Huttinger¹³⁾에 의해 수행되었다. 메조페이스 양이 30-40 부피%의 구 형태를 가진 메조페이스 팫치를 복합재 매트릭스로 사용하여 공기중에서 수행하였다. 연구결과, 연화점보다 낮은 온도에서 100시간 이상 안정화를 수행하여야 한다고 보고하였다.

본 연구에서는 Huttinger와 Mochida 등의 연구보고를 기초로하여 복합재는 탄소섬유와 달리 부피를 갖기 때문에 안정화에 따른 산소의 확산속도가 느려 소요시간이 더욱 길어질 수밖에 없다고 판단하였다. 또한, 실제 복합재 제조에서 필요한 100부피 %의 메조페이스 팫치를 사용함에 안정화와 매트릭스 탄화 및 흑연화 수율 향상에 유리할 것으로 판단되어 Diefendorf와 Riggs¹³⁾의 유기용매에 의한 팫치 추출법과 Lim과 Lee^{11,15)}에 의한 산성화 유기용매에 의한 팫치 추출법으로 팫치를 추출 후 열처리하여 메조페이스를 제조하였다. 제조된 메조페이스 팫치에 DCP같은 안정화 조제를 넣어 단시간에 안정화를 수행할 수 있도록하여 공기중의 산소에 의한 안정화법과 비교하였다.

2. 실험

A-240 석유 팫치를 톨루엔과 혼산 같은 유기용매와 유기용매에 질산과 염산 같은 강산과 약산인 불화수소를 첨가한 산성화 유기용매를 사용하여 상온에서 5시간 교반후 유리섬유필터를 사용하여 여과하여 저분자량의 팫치 성분을 제거하였다. 저분자량이 제거된 팫치를 400°C의 반응기에서 2시간 열처리하여 메조페이스 팫치를 제조하였다. 제조된 메조페이스 팫치를 분쇄한 후 Fisher-Johns melting point측정기를 사용하여 연화점을 측정하였다. 100㎎의 체를 통과한 메조페이스 팫치가루를 공기중의 산소확산을 이용한 산화성 안정화를 통해 무게증가를 관찰하였다. 무게증기는 TGA를 사용하여 40 ml/min의 건조된 공기를 흘리면서 5°C/min으로 가열하였다. 또한 230°C와 250°C의 공기중에서 각 메조페이스 팫치의 안정화에 따른 무게의 변화를 측정하여 온도변화에 따른 안정화 정도를 측정하였다. 비산화성 안정화는 조제인 Dicumyl peroxide(DCP, C₁₈H₂₂O₂, MP=38°C)를 10% 함유한 메조페이스 팫치를 250°C의 질소가스에 의한 불활성 분위기하에서 5시간동안 수행하였다. 이렇게 안정화된 메조페이스를 썬스렛 추출기에서 테트라하이드로퓨란 용매를 사용하여 10시간동안 추출하여 유기용매에 의한 용해도 차이에 의해 안정화 정도를 관찰하였다. DCP를 A-240 팫치에 첨가하여 350°C와 400°C에서 메조페이스 형성조건과 동일하게 열처리하여 DCP가 팫치에 주는 영향을 조사하였다. Diffuse Reflectance Fourier Transformation Infra-red (DRFTIR)을 사용하여 메조페이스 팫치의 안정화에 따른 반응기의 변화를 조사하였고, 편광현미경을 통해 안정화후의 팫치의 이방성 조직의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 팫치의 용매 추출과 메조페이스 팫치의 형성

A-240 팫치를 유기용매와 산성유기용매에 의해 Table 1에서 나타나듯이 추출하였다. 추출후 잔류량은 유기용매만을 사용한 SO의 경우가 21.8%산과 에탄올이 함유된 SA(28.9%)와 SF(23.8%)에 비하여 적은량을 남겼다. 이는 SA와 SF의 경우 산과 알콜에의한 용해도의 감소가 일어나 잔류량이 많아졌음을 알 수 있다. 용매추출 및 처리되지 않은 SN 팫치를 400°C에서 2시간 열처리 한 후, 편광현미경을 통해 이방성 생성을 관찰해보면 Fig. 1에서 보듯이 강산에 의해 부분적으로 약하게 가교반응이 일어나 메조페이스의 층상구조로의 전이가 방해된 SA팻치를 제외하고는 100% 이방성을 보였고 미세조

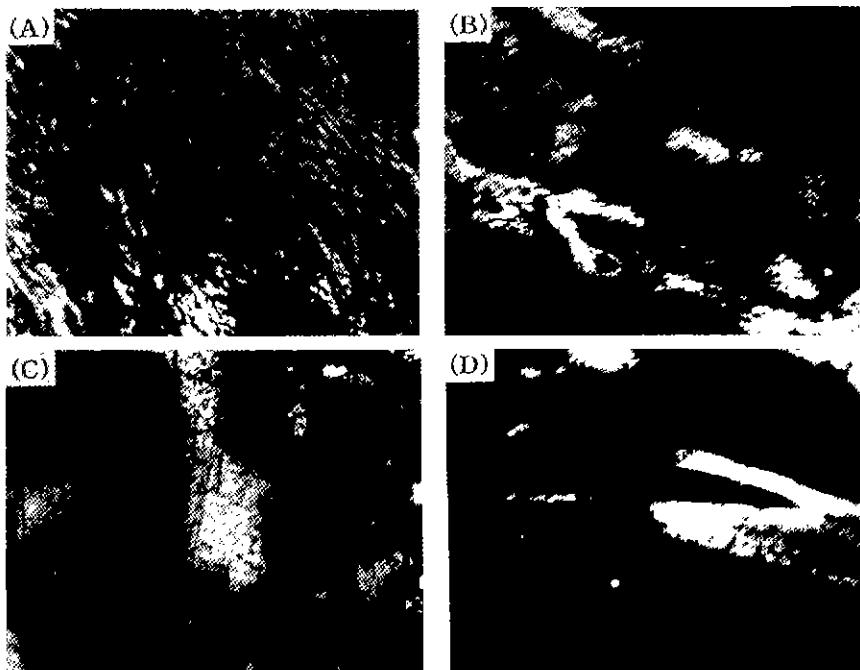


Fig. 1. Mesophase Formation after heat treatment at 400°C for 2 hours.

Table 1. Various Solvent Compositions of Extraction System

Sample	Extraction system	(ml/20g of A-240 pitch)
SN	None	100
SO	20 ml hexane+180 ml toluene	21.8
SA	20 ml hexane+180 ml toluene+A	28.9
SF	20 ml hexane+180 ml toluene+F	23.8

A=1M HCl (15 ml)+1M HNO₃ (15 ml)+EtOH (20 ml)

F=6%HF (20 ml)+EtOH (20 ml)

직은 별크 형태를 나타냈고, 추출된 펫치의 연화점과 싹스렛 방법에 의한 THF 불용분(THFI)은 Table 2에 나타난것과 같다. 연화점은 순수펫치인 SN의 경우 112.8 °C였으나, 추출된 펫치의 경우 153.8-188.2°C로 높아짐을 알 수 있었다. 싹스렛 추출도 SN의 경우 8%에 비해 추출된 펫치는 33-55%로 높아졌음을 알 수 있다. 또한 강산을 사용한 SA의 경우가 약산을 사용한 경우보다 연화점도 낮고, THFI값도 18% 정도 낮은 것을 통해 산성화 용매에 의한 추출시 펫치의 가교반응은 없었음을 알 수 있다.¹¹⁾ Table 3에서 나타나듯이 연화점이 SN의 경우 166.6°C였고 용매추출된 펫치로부터 만들어진 메조페이스 펫치의 경우 310°C 이상을 나타냈다. 또한 싹스렛 추출에서도 70%이상을 나타내 40% 정도를 보인 SN보다 높았다. 이를통해 용매추출 메조페이스 펫치(SO, SA 및 SF)가 SN보다 고분자량의 화합물로 이루어졌음을 알 수 있다.

Table 2. Softening Point and THFI of Extracted Pitches.

Sample	SP(°C)	THFI(%)
SN	112.8	8
SO	188.2	55
SA	153.8	33
SF	166.2	51

Table 3. Softening Point and THFI of Mesophase Pitches.

Sample	SP(°C)	THFI(%)
SN	166.6	39.59
SO	316.8	78.39
SA	340.8	74.19
SF	312.6	74.07

3.2. 메조페이스 펫치의 안정화와 DRFTIR 분석

제조된 메조페이스 펫치를 신화성 안정화와 DCP를

사용한 비산화성 안정화를 실시하여 THF를 용매로 사용하여 짙스렛 추출법으로 8시간동안 수행한 결과는 Table 4에 나타내었다. 안정화 이전의 메조페이스 펫치 단계에서의 THFI 성분은 유기용매에 의해 추출된 SO가 산화성 유기용매에 의해 추출된 SA나 SF에 비해 1% 정도의 불용성이 높게 나타났다. 또한 용매처리가 되지 않은 SN 펫치에 비해서는 약 35% 정도의 높은 불용성분을 나타내어 용매추출법에 의한 잔류량의 메조페이스 펫치는 상당히 큰 고분자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

공기중에서의 안정화는 상대적으로 큰 방향족 고분자들로 이루어진 용매추출 메조페이스 펫치들의 THFI값의 증가가 7.0-21.5% 정도 증가했으나 지방족의 고분자량이 상대적으로 많은 SN 펫치는 1.6% 증가에 비추어 크게 일어났음을 알 수 있었다. 이로부터, 안정화에 사용된 공기 중의 산소가 지방족 분자보다는 방향족 분자에 반응을 하여 안정화가 이루어 질을 알 수 있었다. 이와달리, DCP에 의한 비산화성 안정화의 경우 산화성 안정화와 달리 지방족 성분이 많은 SN 펫치가 가장 큰 증가를 보였다. 상대적으로 방향족의 고분자가 많은 SO 펫치의 경우 산화성 안정화 보다도 낮은 값을 나타냈다. 이로써 DCP는 방향족보다는 지방족 화합물의 가교반응을 통해 안정화를 일으킬을 알 수 있었다. 또한 THFI 값을 통해 볼 때 공기에 의한 안정화보다 DCP를 통한 안정화가 보다 효과적임을 알 수 있었다. 이를 FTIR 분석을 통해 확인하였다. SF 메조페이스 펫치와 이 펫치를 공기중에서 5시간과 10시간을 안정화 시킨 후 DRFTIR 결과를 분석해보면 Fig. 2에 서 보여지듯이 2800-3600 cm⁻¹ 영역과 1000-1800 cm⁻¹ 영역의 피크들의 변화를 관찰 할 수 있다. 또한 지방족 화합물을 나타내는 2920 cm⁻¹과 1430 cm⁻¹피크의 강도가 공기 안정화 후 감소함을 알 수 있다. 또한 1690 cm⁻¹의 카보닐 피크와 1735 cm⁻¹의 에스터(ester) 피크와 1243 cm⁻¹의 aryl-alkyl ether 피크의 증가를 통해 공기중의 산소에 의한 가교반응이 일어남을 알 수 있었다. 10시간동안의 안정화를 보면, 750-1000 cm⁻¹사이의 피크들은 점점 감소하고 ether기로 알려진, C-O의 반응기를 갖는 1000-1300 cm⁻¹ 사이의 피크들이 증가하고 커짐으로서 안정화가 일어남을 알 수 있었다. 그러므로 공기에 의한 안정화는 메조페이스 펫치내에 존재하는 방향족 메칠(methyl) 그룹이 카보닐(carbonyl) 그룹으로의 다음과 같은 전환에 의

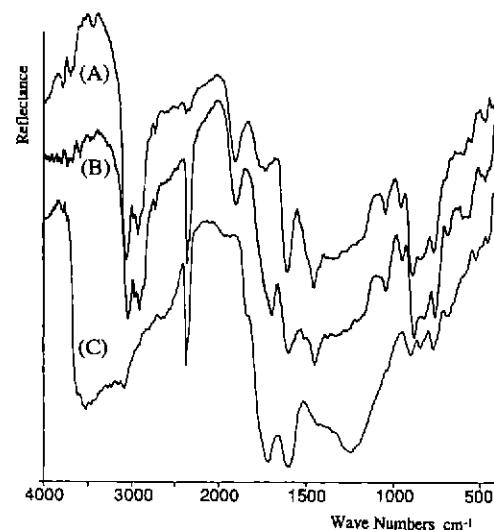
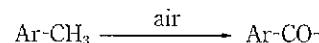


Fig. 2. DRFTIR spectra of SF mesophase and its air stabilized mesophase pitch at 250°C. (a) SF mesophase pitch, (b) 5 hours exposed SF mesophase pitch and (c) 10 hours exposed SF mesophase pitch.

해 일어남을 알 수 있었다.



그러므로 공기에 의한 안정화는 탄소와 산소의 결합에 의한 기초적인 산화반응에 의해 수행됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 SF 메조페이스 펫치의 공기와 DCP에 의한 안정화 후의 DRFTIR 분석 결과이다. DCP에 의한 안정화의 경우 안정화 실시를 하지 않은 메조페이스 펫치와 같은 크기의 1690 cm⁻¹과 1243 cm⁻¹에서 카보닐 그룹 피크를 나타냈고, 1375 cm⁻¹와 1460 cm⁻¹의 피크의 크기가 증가했음을 알 수 있다. 이것을 통해 DCP에 의한 메조페이스 안정화 메카니즘을 Fig. 4와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.

두 가지의 안정화 방법을 비교해보면, 1243 cm⁻¹의 비대칭 ether C-O-C 바이브레이션(Ether asymmetric C-O-C vibration) 피크는 공기에 의한 산화성 안정화에 의해서만 발견되는데 이는 메조페이스 내부의 이웃한 방향족 링 사이의 카보닐 C=O가 깨어지면서 C-O의

Table 4. Weight % of THF Insoluble for Mesophase Pitches and Stabilized Mesophase Pitches.

Sample	Mesophase	Air Stabilization	10% DCP Stabilization
SN	39.6	41.2	94.1
SO	75.4	96.9	90.0
SA	74.2	81.2	96.1
SF	74.1	84.1	95.5

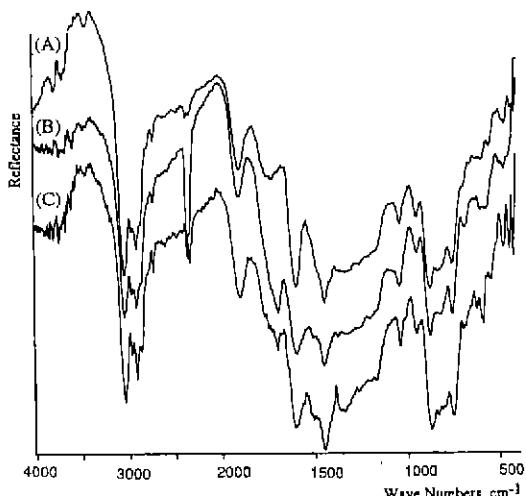


Fig. 3. DRFTIR spectra of SF mesophase and its stabilized mesophase pitch at 250°C for 5 hours : (a) Mesophase pitch, (b) Air stabilized mesophase pitch and (c) DCP stabilized mesophase pitch under N₂ atmosphere.

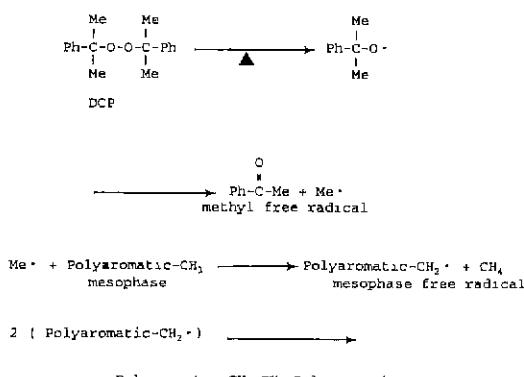


Fig. 4. The proposed mechanism for the stabilization of mesophase pitch by DCP.

ether그룹이 형성되어 가교반응이 일어남을 알 수 있다. 이로부터 공기에 의한 안정화는 다음과 같은 순서로 일어남을 알 수 있다. 첫째는 alkyl기의 C-H 화합물을 잃으면서 카보닐그룹과 ether기를 얻고자 방향족 화합물들이 고립된다. 고립된 방향족 화합물의 out-of plane 방향족 C-H기를 잃음으로 방향족 화합물을 응축 할 수 있게되고, 최종적으로 고립됐던 방향족 화합물의 C-H기가 산소에 의해 C-O기로 치환되어 안정화가 종료되게 된다. Fig. 5는 유기용매와 산성화 유기용매로부터 얻어진 메조페이스 펫치의 공기 안정화에 따른 차이점을 알아보기위해 조사되었다. 유기용매만으로 추출

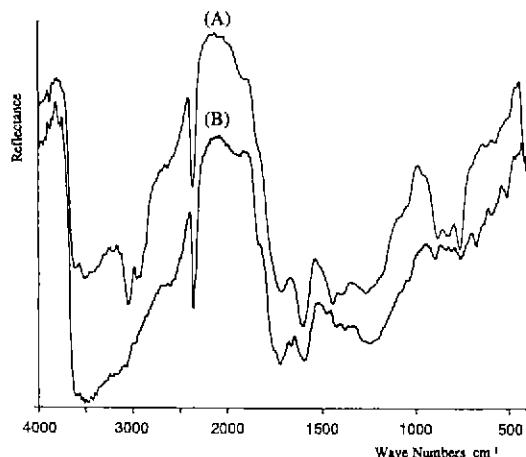


Fig. 5. DRFTIR spectra of air stabilized mesophase at 230°C for 10 hours : (a) SO mesophase and (b) SA mesophase.

후 제조된 SO 메조페이스 펫치는 산화성 용매에 의해 추출된 SA보다 2920 cm⁻¹(C-H aliphatic stretching)의 강도가 높았고, 1243 cm⁻¹의 ether 피크의 강도가 상대적으로 작았다. SA의 경우 1690 cm⁻¹의 카보닐기가 SO보다 강하게 나타나 공기에 의한 산화성 안정화에는 더욱 유리한 것으로 나타났다. 이것은 SA가 강산에 의해 펫치가 부분적으로 약한 가교결합이 일어나 있어, SA가 SO보다 카보닐기를 강하게 나타내는 것으로 판단된다.^{14,15)} Fig. 6는 SN 펫치의 DCP에 의한 안정화의 효과가 펫치의 구조에 어떤 영향을 주는지를 조사하기 위함이다. 그러나 SN 펫치와 안정화된 SN 펫치사이의 정성적인 차이는 발견할 수 없었다. 가교에의한 탄소-탄소 결

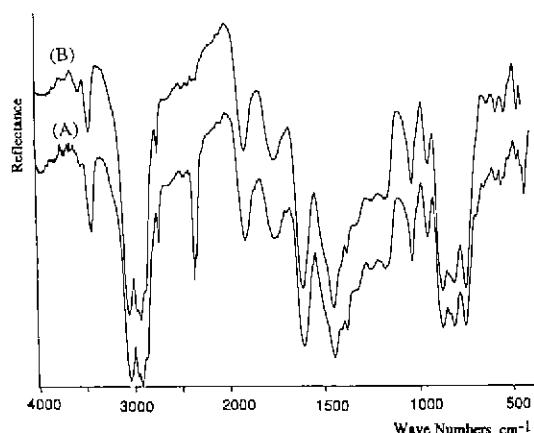


Fig. 6. DRFTIR spectra of SN mesophase after heat treatment at 400 for 2 hours in N₂ atmosphere with and without DCP : (a) SN mesophase pitch and (b) 10% DCP SN mesophase pitch.

합의 차이를 구분할 수 없었는데, 이는 두 시편 모두에 많은 양의 지방족 화합물이 존재하기 때문이다.

3.3. 안정화에 의한 메조페이스 풋치의 중량 변화

온도의 함수로서의 메조페이스 풋치의 무게 변화를 Fig. 7에 나타냈다. TGA를 통해 500°C까지의 무게변화를 40 mL/min의 전조된 공기를 넣어주면서 실시된것인데, SN 메조페이스의 경우는 SO, SA 및 SF 메조페이스 보다 낮은온도에서 분해-증발 반응을 나타냈다. Table 5는 여러 가지 메조페이스 풋치의 무게 증가에 대한 시작온도와 최대온도를 나타냈다. 유기용매와 산성유기용매에 의해 제조된 SO, SA 및 SF메조페이스 풋치는 처리하지않은 SN 풋치보다 산화저항성이 크게 나타났는데 이는 용매에 의해 처리된 메조페이스들이 고분자의 화합

물들을 많이 가지고 있기 때문이다. SO보다 SA의 무게 증가 시작온도가 낮은 것은 SA 풋치가 산에 의해 결합된 저분자량의 화합물을 많이 함유하고 있기 때문이다.

메조페이스 풋치를 230°C와 250°C에서 각각 10시간씩 대기중에서의 무게 증가의 변화를 Fig. 8에 나타냈는데 이런 경향은 White와 Sheaffer^[10]의 연구결과와 일치 한다. 그럼에서 보듯이 SO 메조페이스 풋치는 230°C에서 약 8%의 무게증가를 보여 최대의 증가를 보였는데 이것은 SO가 대부분자량의 방향족 화합물을 많이 가지고 있어 흡착된 산소가 방향족 C-H를 C-O로 전이를 많이 일어나게 했음을 말한다. 이렇기 때문에 지방족 화합물이 많은 SN 메조페이스 풋치의 경우 산소의 흡착-확산

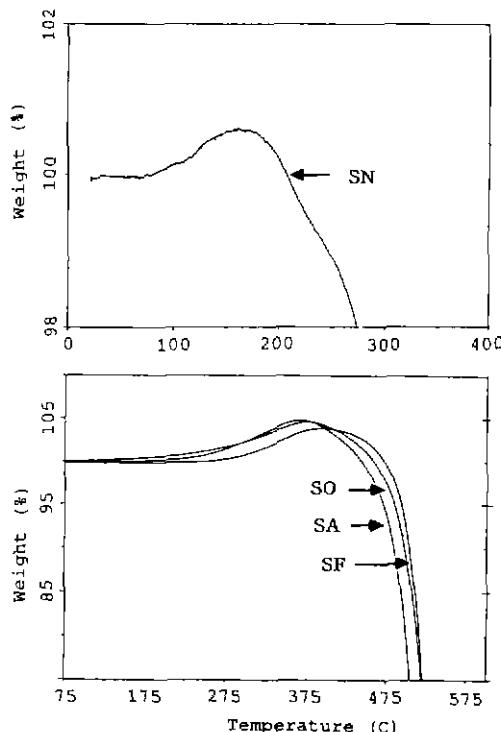


Fig. 7. Weight changes of mesophase pitches as a function of temperature

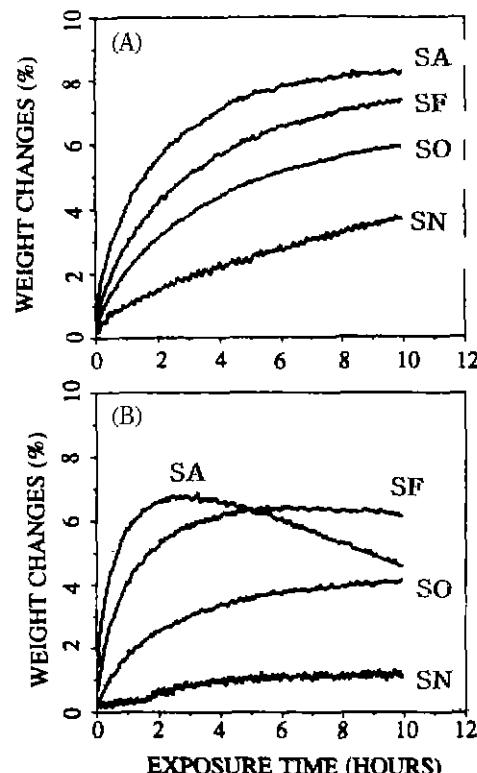


Fig. 8. Weight changes of various mesophase pitches during air stabilization at 230°C and 250°C : (a) 230°C and (b) 250°C.

Table 5. TGA Results on the Onset Temperature, Maximum Temperature and Weight % Gain in Various Mesophase Pitches.

Sample	Onset temperature (°C)	maximum temperture (°C)	Max. weight gains, %
SN	76.8	161	1
SO	220.2	375	5
SA	213.9	373	5
SF	255.8	389	4

에 의한 C-O로의 전이가 어려워 무게증가가 가장 적게 나타났다. 그러나 안정화 온도를 250°C로 높이면 wapn-er가 언급한 2단계의 분해-증발 현상을 나타냈다. 이런 무게의 감소현상은 표면산화와 분해에 의해서 일어난다. 표면산화는 산소와 표면과의 반응에 의해 표면의 탈락현상이 일어나고, 메조페이스 내부로 산소의 확산이 느리기 때문에 일어난다. 분해는 시간이 지남에 따라 메조페이스의 내부에서도 산화가 일어나는것인데, 이것은 산소가 표면에서 반응보다도 내부로 확산되기 때문이다. 보다 시간이 지나면 내부로부터 산화에 의한 가스가 방출되는데 이런 현상은 SA 메조페이스 퍽치에서 나타났는데 이는 HCl과 HNO₃와 같은 강산에 의해 지방족 화합물이 메조페이스 형성온도에서 약한 결합을 하고 있

다가 이것이 산소와의 반응에 의해 산화분해되는 것으로 사료된다. 이것은 SF와 같이 약산에 의해 만들어진 메조페이스 퍽치에서는 나타나지 않는 것으로 보아 산에의한 퍽치의 결합력과도 일치한다고 말할 수 있다.

3.4. 안정화 메조페이스 퍽치의 미세구조

Fig. 1에서 보았듯이 추출된 퍽치를 400°C에서 2시간 동안 열처리된 후 이방성의 메조페이스 상을 나타냈다. 두 가지 모두다 별크상의 메조페이스 상을 나타냄으로서 산성화 유기용매에 의한 퍽치의 용해가 메조페이스 형성에 제약을 주지 않음을 알 수 있었다. Fig. 9는 SN 퍽치에 대한 DCP의 영향을 나타낸 것이다. SN 퍽치는 순수한 A-240 퍽치로 많은 양의 지방족 화합물을 가지고 있어 10%

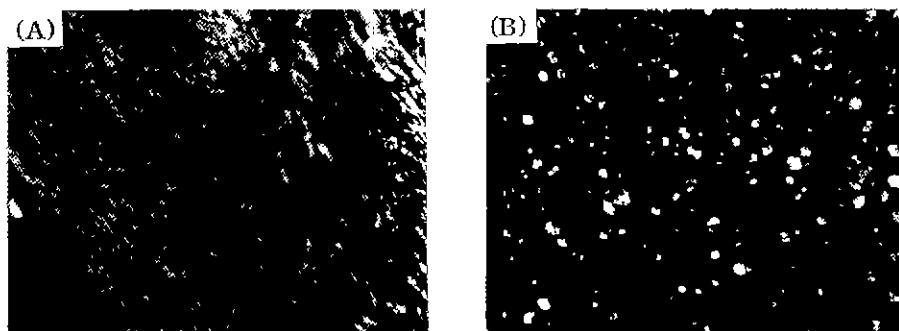


Fig. 9. Mesophase microstructures of SN pitch at 400°C for 2 hours under N₂ gas (X160) (a) SN pitch and (b) 10 wt.% DCP-90 wt.% SN pitch

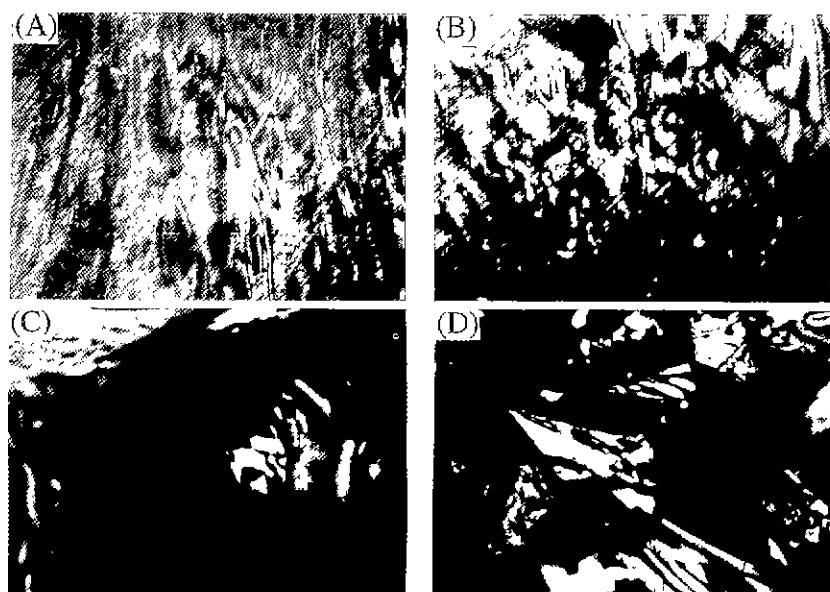


Fig. 10. Microstructures of stabilized mesophases (X160): (a) air stabilized SN mesophase, (b) DCP stabilized SN pitch mesophase, (c) air stabilized SF mesophase and (d) DCP stabilized SF mesophase.

의 DCP가 DRFTIR 스펙트럼에서 가교반응의 정보를 얻을 수 없었음에도 불구하고 이방성의 메조페이스 형성은 억제되었다. 이것은 DCP에 의해 지방족 화합물들이 가교반응을 일으켜 화합물들이 평평함을 유지하지 못해 메조페이스의 규칙성을 가지지 못했기 때문이다. 또한 DCP에 의한 반응이 촉진되어 점도가 증가하여 분자의 움직임이 감소하여 형성된 메조페이스 조차 성장할 수 없었을 것으로 판단된다. Fig. 10은 메조페이스 퍯치의 안정화된 메조페이스 퍯치의 광학현미경 사진이다. 안정화된 메조페이스 퍯치의 미세구조는 DRFTIR 피크의 변화에도 불구하고 변하지 않았다. 이것은 안정화는 메조페이스 퍯치내의 고립된 방향족 탄화수소 화합물과 지방족 탄화수소화합물들을 포함한 화학적인 과정이라 설명할 수 있다. 그러므로 고립된 방향족 탄화수소 화합물과 지방족 탄화수소 화합물에 대해서 안정화가 일어나기 때문에 메조페이스의 이방성을 잊지 않았음을 알 수 있었다.

4. 결 론

메조페이스 퍯치의 안정화를 통해

1. 공기중에서의 안정화는 방향족 탄소화합물과 산소에 의한 carbonyl group의 형성과 메틸그룹의 상대적인 감소 현상을 보았다. 그러므로 상대적으로 저대분자가 많이 존재하는 유기용매와 산화성 유기용매에 의해 추출된 퍯치로부터 제조된 메조페이스의 안정화에 효과적이었다.

2. DCP에 의한 안정화는 공기속에서 안정화와 달리 지방족 탄소화합물의 가교에 의해 일어나 카보닐그룹의 형성은 나타내지 않았다. 그러므로 용매에 추출된 퍯치보다는 SN 퍯치같이 처리하지 않은 퍯치의 안정화에 효과적이었다.

3. 메조페이스 퍯치의 이방성은 안정화후에도 계속 존재하였다.

4. DCP를 퍯치에 직접넣어 메조페이스 퍯치로의 전이는 가교반응에 의해 층상구조로의 전이가 어려워 이 방성상이 급격히 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원 경기도 후원의 지역협력 연구센터(RRC)의 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- V Liedtke and K.J. Huttiger, "Mesophase Pitches as

- Matrix Precursors of Carbon Fiber Reinforced Carbon," 22nd Biennal Conf. on Carbon, San Diego, CA, Extended abstract, 66 (1995)
- I. Mochida, Y.D. Park and Y. Korai, "Stabilization of Pitch Fiber Precursors by Solvent Extraction," Carbon '86, Proceedings of International Conference on Carbon, German Ceramic Soc., Baden-Baden, FRG, 632 (1986).
- D.D. Edie, "Pitch and Mesophase Fibers," Carbon Fibers Filaments and Composites, NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers, 43 (1990).
- J.G. Lavin, "Chemical Reactions in the Stabilization of Mesophase Pitch-based Carbon Fiber," *Carbon* **30**, 351 (1992).
- T. Matsumoto and I. Mochida, "Oxygen Distribution in Oxidatively Stabilized Mesophase Pitch Fiber," *Carbon* **31**, 143 (1993).
- I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai and T. Hino, "Oxygen Distribution in the Mesophase Pitch Fiber after Oxidative Stabilization," *J. Mat. Sci.*, **24** 389 (1989).
- K. Christ and K.J. Huttiger, "Carbon-Fiber-Reinforced Carbon Composites Fabricated with Mesophase Pitch," *Carbon* **31**, 731 (1993).
- P.G. Wapner, W. Kowbel and M.A. Wright, "The relationship between structure and oxidation kinetics of mesophase pitch," Metal matrix, Carbon and Ceramic Matrix Composites (J.D. Buckley ed.), NASA, 427 (1987).
- W.C. Stevens and R.J. Diefendorf, "Thermosetting of Mesophase Pitches I: Experimental," Carbon '86, Proceedings of International Conference on Carbon, German Ceramic Soc., Baden-Baden, FRG, 37 (1986).
- J.L. White and P.M. Sheaffer, "Pitch-based Processing of Carbon-Carbon Composites," *Carbon* **27**, 697 (1989).
- M-A Sadeghi, K.M. Sadeghi and T.F. Yen, "Effects of Oxygen on Mesophase Microstructure and Pyrolysis Yield in Coal Liquid Asphaltene," *Carbon* **27**, 233 (1989).
- J.W. Cogburn, "Process Optimization for C-shape Melt-Spun Carbon Fibers," M.S. Thesis, Clemson University, SC (1986).
- R.J. Diefendorf and D.M. Riggs, "Forming Optically Anisotropic Pitches," U.S. Patent 4208267 (1980).
- Y.S. Lim and B.I. Lee, "Effect of Acid Treatment on Mesophase Formation from Petroleum Pitch," *Carbon* **27**, 739 (1989).
- Y.S. Lim and B.I. Lee, "Mesophase Formation and Chemical Changes in Petroleum Pitch during Low Temperature Heat Soaking," *J. Mat. Sci.* **26**, 1039 (1991)