

Oxidative Stabilization Behaviors of Petroleum-based Isotropic Pitch Fiber Spun by Melt-blown Method

Chan Kim, Su-Hyun Lee*, Young-Min Kim* and Kap-Seung Yang[♠]

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Kwangju 500-757, Korea

*Nanotechnics Co., Ltd. Sihwha Industrial Zone 2Ba 103, Jungwang-dong, Siheung-si, Kyungkido 429-450, Korea

[♠]e-mail: ksyang@chonnam.ac.kr

(Received October 30; accepted December 28, 2001)

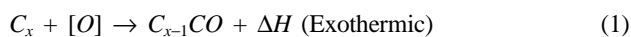
Abstract

A petroleum-based isotropic pitch fiber spun by melt-blown method was oxidized in air flow at various conditions. The oxidized pitch fiber obtained was tested for its infusibility and its elemental composition during the process of stabilization. The structural changes were traced by using solvent solubility, FT-IR spectroscopy, and elemental analysis. The samples showed a gradual increase in weight with increasing the oxidization temperature. The weight gain of sample oxidized at 320°C for 10 min was about 4.5%. The concentration of the pyridine and toluene soluble fraction decreased with an increase in stabilization temperatures. The oxygen uptaken in the stabilization process converted aliphatic side chains into the carbonyl groups. As stabilization proceeded, the more ether and carboxylic acid groups were formed through the oxidations of aldehyde and primary alcohol, and then the carboxylic acid was dehydrated to be aromatic anhydride.

Keywords : Oxidative stabilization, Isotropic pitch fiber, Melt-blown method

1. 서 론

탄소섬유나 활성탄소섬유의 물성과 탄화 수율은 피치의 화학적 구조, 방사방법, 산화안정화, 탄소화, 활성화 등의 각 조건에 의해서 크게 영향을 받는다. 산화안정화 공정은 열가스성 피치를 열경화성 피치로 변환시켜 후속하는 고온 탄소화, 활성화 공정에서 섬유의 용착 및 열용융을 방지하기 위해 섬유를 표면으로부터 산화처리하는 과정이다[1-4]. 산화안정화 공정을 행하지 않고 직접 탄소화나 활성화를 하면 개환 및 탈수소 등의 발열반응이 급격하게 진행되어 탄화되기보다는 연소된다[2]. 산화안정화 과정은 피치 구성 분자의 산소가교, 탈수소, 산화에 의한 고분자화, 또는 강한 수소결합을 형성하여 후속하는 고온 탄소화나 활성화 공정에 있어서 휘발분을 감소시켜 고상 탄소화 반응이 되며 따라서 섬유의 치수 및 구조가 탄소화 과정에서도 유지된다. 일반적으로 산화안정화는 피치 섬유의 연화점 부근의 비교적 저온에서 공기(air), 오존(O₃), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂) 등의 산화성 가스를 이용하며, 반응속도가 늦어 지체시간이 크기 때문에 생산의 율속단계이며, 이 과정이 탄소섬유나 활성탄소섬유의 가격, 품질, 생산성에 크게 영향을 미치는 인자이다. 이러한 안정화 과정은 발열반응으로 개략적으로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.



광학적 이방성 피치계 탄소섬유의 경우, 산화안정화 조건과 최

중 탄소섬유의 특성 및 구조와의 관계에 대해서는 많은 연구가 행해져왔으며, 안정화 조건에 따른 최종 탄소섬유의 모폴러지 제어도 가능하게 되었다. Lu 등[5]은 나프탈렌(naphthalene)에서 유도된 메조페이스 피치(mesophase pitch, NMP)로부터 제조된 피치섬유의 섬유경이 30~40 μm로 큰 경우, 안정화 조건에 의해 섬유표면에서 안정화되어 탄화시 용융되지 않지만 섬유중심에서는 용융되어 중공사가 형성되는 것을 보고하고, 섬유직경이 30 μm 이하의 경우 표피와 내부구조가 상이한 2중 구조가 생성되는 것을 보고했다. 또한 저자 등[6]은 NMP로부터 제조된 평균직경 10 μm의 피치섬유를 산화안정화 할 때 승온속도를 조절하여 섬유의 단면구조를 라디알(radial) 및 라디알-랜덤(radial-random), 스킨코어(skin-core) 등으로 제어하였다.

Lavin[2]은 메조페이스 피치계 탄소섬유의 산화안정화 과정에 있어서 메칠(methyl-)이나 하이드로(hydro-) 그룹이 반응을 촉진시키고, 카보닐(carbonyl) 그룹도 산화반응 시킨다는 것을 안트라센(anthracene)에 기초한 모델 화합물을 반응시켜 실험적으로 입증하였다.

Mochida 등[7]은 쿨타르 피치의 구조를 C¹³-NMR 등을 이용해 안정화 과정에서 화학구조의 변화를 해석하고, 안정화 조건이 최종 범용탄소섬유나 활성탄소섬유의 물성과 특성에 미치는 영향에 대하여 보고하였으며, 안정화 조건에 따른 섬유의 특성과 탄소화 수율에 대해서도 검토하였다.

그러나 석유계 피치를 원료로 하는 섬유의 산화안정화 과정

에 대해서는 아직 충분한 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구에서는 석유계 등방성 피치를 멜트브로운(melt-blown) 방법에 의해 피치섬유 웹(web)을 제조하고, 제조된 피치섬유의 산화안정화 과정에서의 화학적, 물리적 변화거동을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 등방성 피치

연화점 255°C의 탄소섬유 제조용 원료 피치(East Asia Carbon Fiber Co., Ltd, China)를 사용하였고, 기본적인 물성은 Table 1에 정리하였다.

2.2. 멜트 브로운 방사

멜트 브로운 방사장치는 Fig. 1에서와 같이 피치 공급부와 열풍 공급부, 방사 헤드로 구성되어 있으며 방사 헤드에는 L/D(length/diameter ratio)가 10인 방사노즐 20개가 연결되어 있다. 방사구름은 피치노즐과 0.5 mm의 간격을 가진 슬릿상의 열풍노즐로 구성되어 있으며, 방사용 피치는 호퍼에서 압출장치에 보내져 용융, 혼련한 다음 기어펌프에서 계량되어 토출량 0.17~0.36 g/min-hole로 방사헤드로 이송된다. 400 kPa의 320~360°C로 가열된 압축공기를 1428~3571 m/min의 속도로 방사헤드에 공급하여 방사하였다. 노즐로부터 압출되어 나온

Table 1. Some properties of petroleum-based isotropic pitch

| Pitch | S.P (°C) | Elemental analysis (%) | | | |
|----------------|----------|------------------------|------|------|--------------------|
| | | C | H | N | O ^{diff.} |
| Isotropic pith | 255 | 93.04 | 5.03 | 0.11 | 1.82 |

S. P.; softening point (measured by Mettler FP80, ASTM D 3104).

Diff.; difference

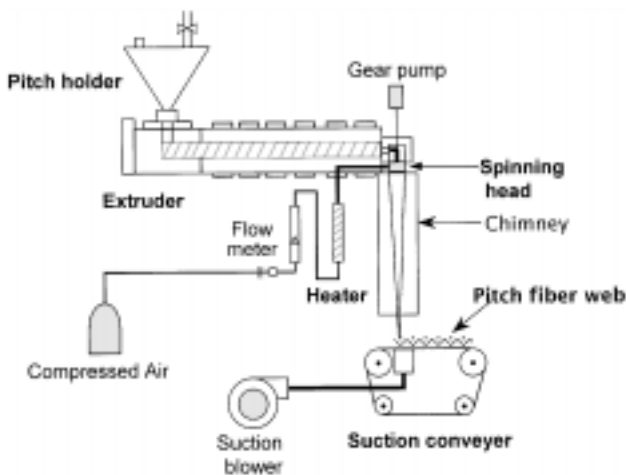


Fig. 1. Schematic diagram of melt-blown spinning apparatus.

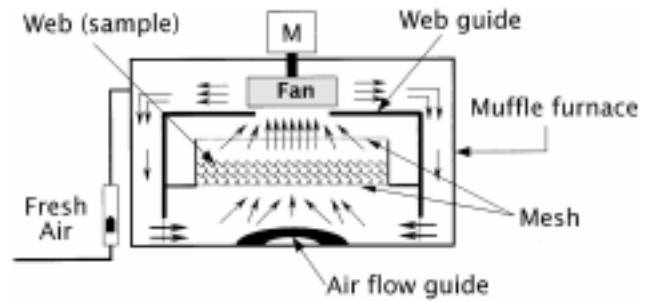


Fig. 2. Schematic diagram of air oxidation apparatus.

Table 2. Processing variables and conditions of oxidative stabilization

| Processing variables | Processing conditions |
|---------------------------|-----------------------|
| Web weight (g) | 1.5~3.0 |
| Starting temperature (°C) | 150, 170, 180, 190 |
| End temperature (°C) | 320 |
| Heating rate (°C/min) | 1, 1.5, 2 |
| Amount of air (l/min) | 2, 5, 10, 30 |

섬유를 열풍으로 연신시켜 컨베어 위에서 집속하여 시료로 사용하였다.

2.3. 산화안정화

멜트 브로운법으로 방사된 웹상의 피치섬유는 Fig. 2에서와 같이 열풍 순환로를 이용해 공기중에서 산화안정화 시켰다. 시료를 가로, 세로 10 cm, 중량 1.5~3.0g의 피치섬유 웹을 웹가이드(web guide) 내의 50 mesh 철망 위에 설치하고, 상부에서 송풍팬을 이용해 웹이 부유할 수 있을 정도의 속도와 풍량으로 Table 2에 설정한 반응조건으로 안정화 하였다.

2.4. 분석

등방성 피치의 열중량 분석(Simatsu TG50, Japan)은 공기와 질소가스 분위기에서 승온속도 1°C/min으로 800°C까지 행하였다. 각기 다른 온도에서의 산화안정화 정도는 속실텐(Soxhlet) 장치를 사용해 용해도를 측정하였으며, 피치 및 피치섬유의 화학적 조성변화는 원소분석장치(Elementar Analysensysteme GmbH Vario EL, USA)을 사용하여 원소분석으로 확인 하였다. 산화안정화 정도는 불꽃 연소방법과 광학현미경을 사용하여 용융정도와 형태변화로부터 평가하였다. FT-IR(Nicolet 520, USA) 분석을 위하여 시료를 KBr에 분산시켜 pellet을 제조한 다음 작용기 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 공기와 질소 분위기하에서 피치의 열중량 분석을 분당 1°C씩 승온하여 실시한 TGA 결과이다. 질소분위기에서

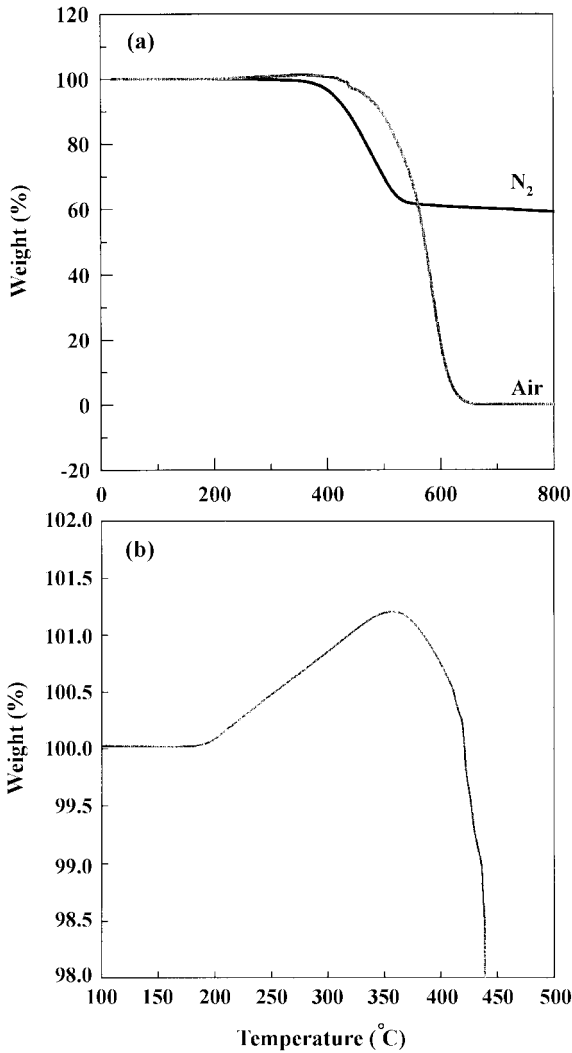


Fig. 3. TGA thermograms of isotropic pitch under (a) air and nitrogen flow and (b) magnified scale in air flow.

는 약 500°C부터 중량이 60%에 고정되었다. 이것은 본 실험에 사용한 피치의 경우, 불활성 분위기하 500°C 이상의 열처리에서 수율이 약 60%가 되는 것을 의미하고 있으며, 탄소 이외의 이종원소의 계외 방출이 대부분 350°C부터 500°C 사이의 온도에서 행해지는 것을 시사하고 있다. Fig. 3(b)는 공기 중에서 열중량 분석한 결과를 확대한 것으로, 중량 증가가 약 180°C 부근에서 시작되어 360°C에서 최대값을 보이면서 그 이상의 온도에서 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 피치가 낮은 온도에서는 공기중의 산소가 반응하여 부가되다가 온도가 상승하면서 부가반응보다는 연소되는 반응이 상대적으로 활발하게 일어나는 현상으로 보여지며 산화안정화 조건을 설정하는데 중요한 기준이 된다. 본 실험에서도 산화안정화 반응의 시작온도와 종료온도의 설정에는 Fig. 2(b)의 TGA 그래프를 이용하였다.

Fig. 4에는 시작온도를 170°C, 승온속도 1.5°C/min로 하여

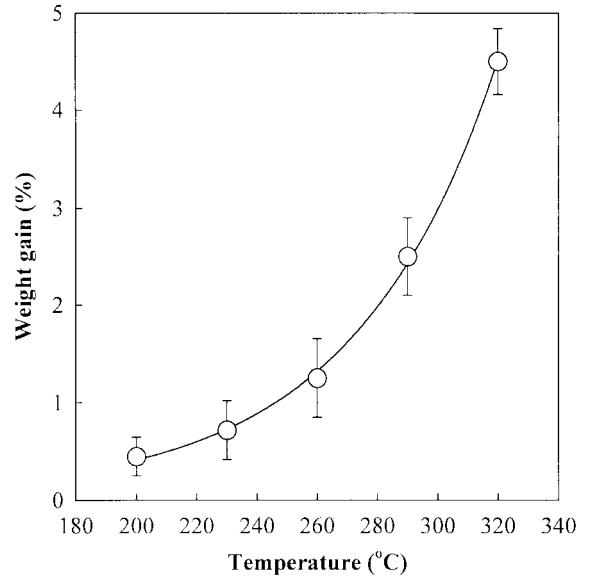


Fig. 4. Weight gain of isotropic pitch fiber as a function of stabilization temperature from 200 to 320°C.

각 온도에서 채취한 안정화된 섬유의 중량 변화를 나타냈다. 산화안정화 온도의 상승과 함께 피치섬유의 중량이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 200°C로 온도가 상승하였을 때 0.2%의 중량 증가가 320°C의 경우에는 약 4.5%로 증가하였다. 이것은 안정화 반응의 진행과 함께 산소원자의 도입과 수소원자의 계외 방출이 동시에 이루어지면서 전체적으로는 섬유의 질량이 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 5에는 산화안정화 시작온도의 영향을 조사한 것으로 시작온도가 170°C의 경우와 220°C의 경우의 안정화 실시후 시료의 사진을 나타냈다. 시작온도가 170°C의 경우 본래의 형태가 유지되면서 산화반응이 진행되었으며, 반응전에 비해 가로세로 각각 약 10%의 수축이 일어났다. 그러나 시작온도가 220°C이었을 때, 섬유 웹이 타거나 눌러 붙어 산화안정화가 충분히 진행되지 않았다. 이것은 Fig. 2의 TGA곡선에서 나타낸 바와 같이 안정화 반응의 시작온도가 높아 급격한 발열반응에 의해 섬유의 용융과 용착이 진행된 것으로 보인다. 또한 Fig. 2의 웹가이드를 제거하여 공기를 상부에서 하부로 흐르게 하여 안정화하였을 경우, 시작온도에 상관없이 섬유의 용착과 눌러 붙는 현상을 관찰할 수 있었다. 이것은 상부로부터 흐르는 공기의 투과도가 충분하지 않아 웹을 압착하는 현상으로 추측된다. 특히, 웹이 균일하지 않은 경우에도 비슷한 현상이 나타나는데 이 경우도 불균일한 공기투과 및 발열반응에 의해 발생되는 열 때문으로 생각된다.

Table 3에는 산화안정화 조건을 설정하는데 있어서 시작온도, 승온속도, 공기량의 영향을 검토한 것으로 불꽃 연소법을 이용하여 안정화 정도를 평가한 결과이다. 외부로부터 공기를 주입하는 양이 분당 2~5 l의 경우에는 불꽃 연소시킨 결과 충분한 안정화가 이루어지지 못하여 용융되거나 용착하는 현상

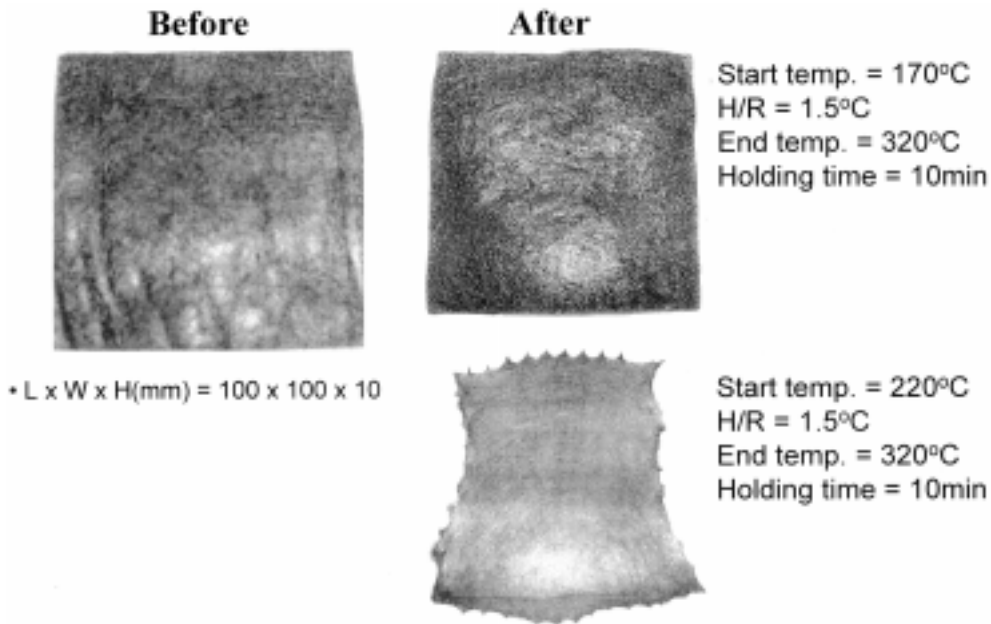


Fig. 5. Photographs of isotropic pitch fiber web before and after stabilization.

Table 3. Stabilization conditions of the pitch fibers

| No. | Start temp. (°C) | H/R (°C) | End temp. (°C) | Hold time (min) | Air (l/min) | Degree of stabilization |
|-----|------------------|----------|----------------|-----------------|-------------|-------------------------|
| 1 | 150 | 1.5 | 320 | 10 | 2 | × |
| 2 | 150 | 1.5 | 320 | 10 | 5 | △ |
| 3 | 150 | 1.5 | 320 | 10 | 10 | ◎ |
| 4 | 150 | 1.5 | 320 | 10 | 30 | ◎ |
| 5 | 150 | 1 | 320 | 10 | 10 | ◎ |
| 6 | 150 | 2 | 320 | 10 | 10 | × |
| 7 | 170 | 1.5 | 320 | 10 | 10 | ◎ |
| 8 | 170 | 2 | 320 | 10 | 10 | × |
| 9 | 180 | 1.5 | 320 | 10 | 10 | △ |
| 10 | 190 | 1.5 | 320 | 10 | 10 | × |

◎ : excellent, △ : good, × : poor,

을 보였으나 공기의 양이 분당 10 l 이상에서는 충분히 안정화되었다. 이것은 충분한 공기의 양, 즉 산소와 피치 웹과의 충분한 반응에 의해 섬유가 안정화 된 것 때문으로 보인다. 시작온도의 영향을 검토한 결과 시작온도가 170°C 이하에서는 양호한 안정화 반응을 나타냈으나 180°C 이상에서는 갑작스런 온도상승으로 용착 및 용융이 일어나는 현상을 보였다. 또한 승온속도 2°C/min 이상에서는 섬유의 용착 및 용융의 현상이 발견되었으나 1.5°C/min 이하에서는 형태 안정성을 유지하며 안정화 되었다. 이와 같은 결과는 산화안정화 반응을 설계하는 데 있어서 반응시 발생된 열의 집적을 해소시키는 것과 산소와 피치분자와의 충분한 반응시간 및 반응하는 산소의 양 등의 설정이 중요한 것으로 판단되었다. 특히 본 연구에서는 양산을 위한 기초연구로써 안정화 반응의 설정은 연화점을 기

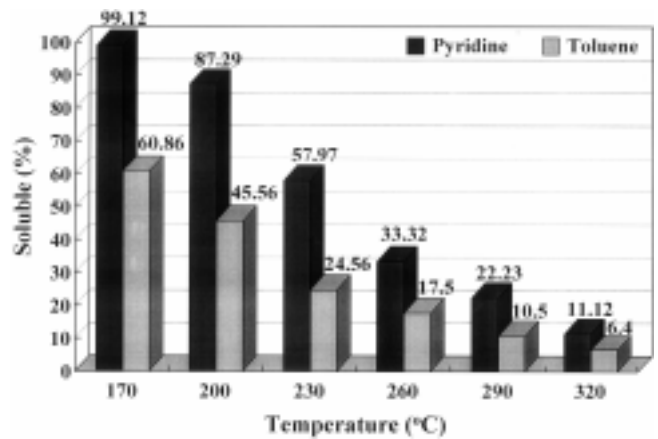


Fig. 6. Pyridine and toluene soluble fraction of pitch fiber as a function of stabilization temperature.

준으로 연화점 -80°C에서 시작하여 연화점 +70°C에서 종료하도록 설계하였다. 또한 안정화 공정 최적시간을 100분으로 설계하여 유지시간을 10분으로 고정하였다.

Fig. 6에는 승온속도 1.5°C/min, 안정화를 170°C에서 320°C 까지 상승시키면서 각각의 온도에서의 톨루엔(toluene) 및 피리딘(pyridine)의 용해도를 실험한 결과이다. 안정화 반응 온도가 증가할수록 톨루엔 및 피리딘의 가용분이 점진적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 피리딘의 경우, 170°C에서 99% 이상의 가용분을 나타냈던 피치섬유가 320°C에서는 11%로 급감하는 것을 알 수 있었으며, 톨루엔의 경우도, 170°C에서 60%의 가용분이 320°C에서는 6.4%로 급감하였다. 이것은 피치웹과 산소의 산화안정화가 진행되면서 가교화에 의한 고분자화

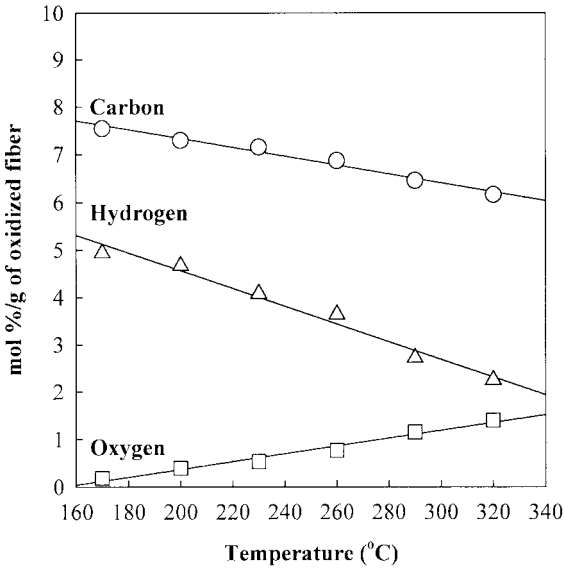


Fig. 7. Relation between elemental composition of pitch fiber and stabilization temperature.

의 결과로 생각된다.

Fig. 7에는 안정화 온도에 따른 반응시료 단위 중량당의 원소분석 결과를 나타냈다. 반응온도의 증가와 함께 상대적으로 탄소, 수소의 양이 감소하고, 산소가 증가하는 경향을 나타냈다. 안정화 반응 진행에 의해 Fig. 4에서와 같이 섬유 총중량이 계속 증가하기 때문에 반응섬유 단위중량당의 탄소량은 상대적으로 감소하고 있다. 이와 같은 결과는 메조페이즈 피치계 탄소섬유의 안정화 공정에서도 같은 경향을 나타내고 있다 [8].

Fig. 8에는 등방성 피치섬유 및 이의 안정화 온도를 170°C에서 320°C까지 30°C씩 증가시킨 시료들의 FT-IR 스펙트럼이다. 등방성 피치섬유의 경우(Fig. 7 ①), 3450 cm⁻¹에서 hydrogen bonded O-H기에 의한 신축진동(stretching), 3050 cm⁻¹에서의 방향족(aromatic) C-H의 신축진동, 2920 cm⁻¹에서 지방족(aliphatic) C-H의 신축진동, 1730 cm⁻¹ 부근에서 카보닐기에 의한 C=O, 1600 cm⁻¹에서 방향족 C=C에 의한 신축진동, 1440 cm⁻¹에서 메칠렌기(-CH₂)의 C-H 면의 진동(out-of-plane bending)과 870-740 cm⁻¹ 사이의 방향족 C-H 면의 진동에 의한 밴드(band)가 나타났다. 산화안정화 반응의 온도 증가와 함께 3450 cm⁻¹의 O-H기에 의한 흡수대가 크게 증가하는 것과 2920 cm⁻¹의 지방족 C-H에 의한 피크가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 1730 cm⁻¹ 부근의 C=O의 카보닐기에 의한 밴드가 발달하는 것과 동시에 1440 cm⁻¹ 부근의 메칠렌기의 C-H 결합에 의한 밴드의 강도가 감소하였고, 1250 cm⁻¹ 부근의 C-O 결합에 의한 밴드의 강도가 점차 증가하였다. 안정화 온도의 증가와 함께 1730 cm⁻¹ 부근의 C=O 흡수가 점차 커지는 것으로 보아 안정화 반응의 진행과 함께 알데히드와 케톤류 및 카르복실기가 생성되는 것으로 생각된다. 보통 알데히드의 C-H 밴드는 2900 cm⁻¹ 부근의 지방족 C-H 밴드 바

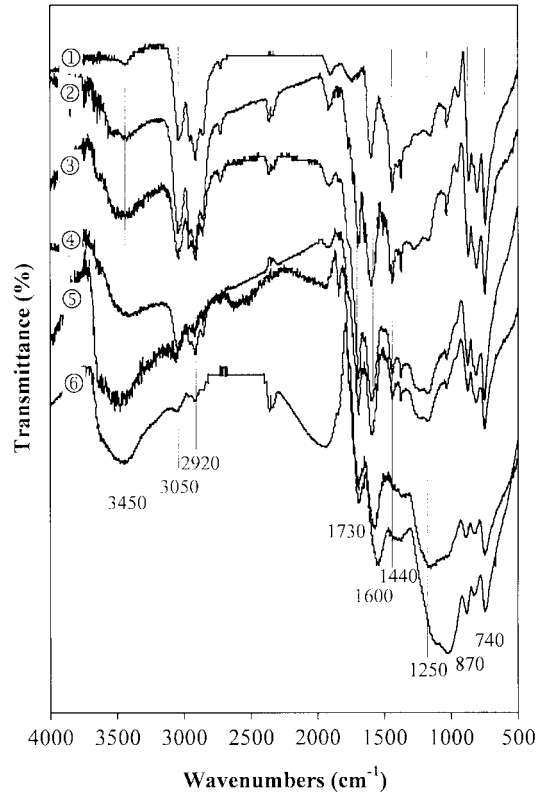


Fig. 8. FT-IR spectra of pitch fiber at various stabilization temperatures: ① pitch fiber, ② 200°C, ③ 230°C, ④ 260°C, ⑤ 290°C, ⑥ 320°C.

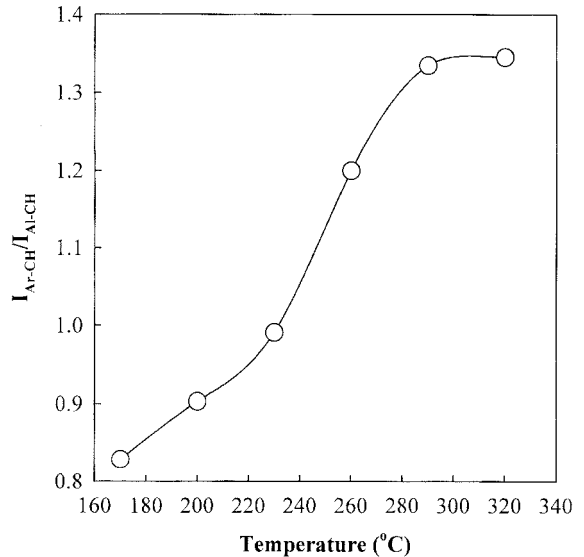


Fig. 9. Changes of relative peak ratio according to the stabilization temperatures.

로 옆에 발생하지만, 지방족 C-H 밴드에 감추어지는 특성이 있다. Fig. 7에서는 2920 cm⁻¹ 부근의 낮은 파수(wave number)

쪽으로 알데히드기의 C-H 결합으로 생각되는 밴드가 나타나고 있다. 또한 피치섬유에 존재하는 지방족 C-H기가 C=O로 전환되면서 Fig. 4와 같이 무게증가 현상이 나타난 것으로 생각된다. 안정화 반응의 진행과 함께 3450 cm^{-1} 의 수산기에 의한 O-H 밴드는 점차 폭이 넓어져 방향족 C-H와 지방족 C-H의 흡수영역까지 확장되어있으며, 1250 cm^{-1} 의 C-O결합에 의한 밴드의 강도도 점차 증가하여 넓어지는 경향을 나타냈다. 이와 같은 현상은 안정화 진행에 따른 카르복실산(carboxylic acid)의 생성에 기인한 것으로 판단된다[9]. 특히, 1840 cm^{-1} 의 무수 카르복실산(carboxylic anhydride)의 비대칭 C=O의 신축 진동과 1250 cm^{-1} 의 C-O band가 안정화 온도의 증가와 함께 $1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 까지 걸쳐있는 피크로 발달한 것으로 보아 방향족 무수화합물(aromatic anhydride)이 생성된 것을 확인하였다. 이와 비슷한 결과는 PVC 피치의 안정화 과정에서도 보고되고 있다[10]. 이상의 결과로부터 피치섬유의 산화안정화 반응의 활성점은 주로 피치 구성 분자중의 나프텐환, 측쇄 및 분자간을 연결하는 메칠렌쇄 등의 지방족이며, 여기에 카르보닐형 작용기의 도입이 진행되는 것으로 생각되며, 이와 같은 결과가 고온에서 용이하게 중축합 반응을 유도하여 열용융성을 저하시키는 것으로 추측된다.

Fig. 9에는 안정화 온도에 따른 방향족(3050 cm^{-1}) C-H와 지방족(2920 cm^{-1}) C-H의 상대적인 변화를 나타냈다. 안정화 온도의 증가와 함께 방향족 C-H의 비율이 증가하는 현상을 나타냈으며, 낮은 온도영역에서는 증가비율이 완만했으나 안정화 온도의 증가와 함께 급격하게 상승하고 고온영역에서는 거의 증가하지 않았다. 이와 같은 현상은 안정화 반응이 주로 지방족 측쇄에서 활발하게 작용한 것을 의미하며, 안정화 반응 초기에는 주로 반응성이 큰 메칠렌기 및 메칠기(-CH₂, -CH₃) 등이 낮은 온도로 인해 활발하게 반응하지 못하다 온도상승과 함께 활발하게 반응한 것으로 생각된다. 또한 고온영역의 경우는 안정화 반응의 종료에 의한 현상으로 추측된다.

4. 결 론

연화점 255°C 의 석유계 등방성 피치를 멜트 브라운 방식으로 방사한 피치섬유의 산화안정화 반응을 행한 결과 다음과

같은 결론을 얻었다.

① 안정화 반응은 웹의 구조와 열풍의 방향 및 시작온도, 승온속도의 설정에 지배적인 영향을 받았다.

② 안정화 반응의 진행과 함께 톨루엔 및 피리딘 가용분량이 점진적으로 감소하였다.

③ 안정화 반응의 활성점은 주로 피치섬유 구성 분자중의 메칠기나 메칠렌기 등의 지방족 측쇄이며, 여기에 카르보닐형 작용기의 도입이 진행된다고 판단되었다.

④ 안정화 반응의 진행과 함께 카르복실산 등의 탈수반응에 의한 방향족 무수화합물이 생성되었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 산업기반기술과제(부품·소재)의 공모 과제 연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] Donnet, J. B.; Bansal, R. C. "Carbon fiber", 2nd Ed., Marcel Dekker, 1990, 29.
- [2] Lavin, J. G. *Carbon* **1992**, 30, 351.
- [3] Hayashi, J. I.; Nakashima, M.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; Mitsuda, S. *Carbon* **1995**, 33, 1567.
- [4] Matsumoto, T.; Mochida, I. *Carbon* **1992**, 30, 1041.
- [5] Lu, S. and Rand, B., "24th Biennial Conference on Carbon", Carbon 99, 1999, 176.
- [6] Kim, C.; Yang, K. S.; Ko, J. M.; Park, S. H.; Park, H. C.; Kim, Y. M. *J. of the Korean Electrochemical Society* **2001**, 4, 104.
- [7] Mochida, I.; Toshima, H.; Korai, Y.; Matsumoto, T. *J. of Material Sci.* **1990**, 25, 76.
- [8] Yonemoto, T.; Fukushima, R.; Tadaki, T. *Tanso* **1988**, 135, 247.
- [9] Drbohlav, J.; Stevenson, W. T. K. *Carbon* **1995**, 33, 693.
- [10] Ha, H. S.; Yuk, J. I.; Lee, S. G.; Oh, I. S.; Kim, J. I.; Joo, H. J. *Korean Journal of Materials Research* **1997**, 7, 957.