

## 결정화도에 의한 메조페이스 함량 결정과 메조페이스의 형성속도

김 홍·이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1987년 9월 14일 접수, 1987년 12월 24일 채택)

## Determination of Mesophase Content by Degree of Crystallinity and Kinetics of Mesophase Formation

Hong Kim and Bo-Sung Rhee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea  
(Received 14 September 1987; accepted 24 December 1987)

### 요 약

핏치중의 메조페이스 함량 측정의 새로운 방법으로서 결정화도 방법을 처음으로 착안하였다. 이 방법은 기존방법보다 메조페이스의 함량을 더 정확하게 나타내었다.

Cardew식에 의해 구한 결정화속도상수를 비교한 결과 메조페이스의 형성속도는 핵성장에 의해 지배받고 있는 것으로 판명되었다. 결정화도에 의해 구한 메조페이스 형성의 반응속도계수는 다른 방법(Q.I. 측정, DSC, TGA)에 의해서 구했을 때보다 정확한 값을 얻을 수 있었다. 이때 (주)유공의 납사분해잔류 오일을 정제한 K-220 핏치는 반응차수가 1.40, 활성화에너지가 208.6 KJ/mole이었고, Ashland사의 A-240 핏치는 각각 1.46, 219.5 KJ/mole이었다.

**Abstract**—A method of crystallinity degree was first developed as a new method for measuring the mesophase content in pitches. This method reflects mesophase content more accurately than conventional methods. With this study it could be cleared that the mesophase formation was a growth limiting process because the growth time was greater than the nucleation time obtained from Cardew equation. The kinetic parameters of mesophase formation which are determined by the crystallinity method are more accurate than other methods such as Q.I. measurement, DSC and TGA. The reaction order of K-220, a pitch obtained from Yukong Co, was 1.40 and activation energy 208.6 KJ/mole. The kinetics parameters of A-240, a pitch obtained from Ashland Co, were respectively 1.46 and 219.5KJ/mole.

### 1. 서 론

Mesophase는 1965년 Brooks와 Taylor[1]에 의해 최초로 발견되었으며, 석유화 석탄 핏치 및 방향족 탄화수소를 열분해시킬 때 생성되는 층상네마틱 액정(Lamellar nematic liquid crystal)으로서 이방성 특

성을 나타내고 있어 흑연화도가 뛰어나고 탄성, 전기 및 열적 특성이 뛰어난 물질이다. 메조페이스는 탄소섬유[2, 3]와 침상코크스(needle coke)[4, 5] 및 바인더 핏치(binder pitch)[6]의 형태로서 중요하게 항공기 분야 및 스포츠 레저용품에 이용되고 있다.

1960년대 Otani[7]에 의해 최초로 등방성 핏치계 탄

소섬유가 제조되었으나 비교적 낮은 탄성과 인장강도를 나타내었기 때문에 최근에 이방성 물질인 메조페이즈 핏치로부터 탄소섬유를 제조하기 시작하였다. 이때 사용되는 원료는 메조페이즈의 함량이 40% 이상이고, 균일하게 혼합된 벌크 메조페이즈(bulk mesophase) 영역이 광범위하게 포함되어 있어야만 용융방사에 의해 섬유화시킬 수 있다고 하였다[8]. 따라서 탄소섬유 제조용 메조페이즈 핏치를 제조할 때의 중요한 인자 중의 하나는 메조페이즈의 함량이다.

메조페이즈의 함량 및 그 생성 반응속도에 대한 연구에서 Honda 등[9]은 메조페이즈가 퀴놀린에 용해되지 않는 점을 고려하여 Q. I. (quinoline insoluble) 값을 메조페이즈의 함량으로 정의하고 석탄 핏치에서의 메조페이즈의 형성속도를 고찰하여 반응 차수를 1차라고 보고하였다. 또한 Whittaker 등[10]과 Yamada 등[11]은 퀴놀린을 이용하여, Eser 등[12]과 Lewis와 Singer[13] 등은 피리딘 불용성분(P. I.)을 이용하여 메조페이즈의 형성속도에 대하여 연구 보고하였다. 최근 Chwastiak 등[14]은 메조페이즈가 퀴놀린이나 피리딘과 같은 강한 용매에 일부 용해되기 때문에 메조페이즈의 함량 측정시 많은 오차가 유발된다고 하였고, 시료를 재용융시킨 후 편광현미경을 이용하여 광학적으로 측정하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 Q. I. 측정값보다 정확한 함량을 측정할 수 있으나, 전처리 단계가 복잡하고 고함량(15-70%)일 때 측정위치에 따라 오차가 발생하는 것이 단점으로 지적되고 있다.

따라서, 본 논문에서는 메조페이즈 함량 결정의 새로운 시도로서 메조페이즈가 액정이라는 점을 고려하여 일반적으로 플라스틱 중의 결정함량 측정방법으로 이용되고 있는 결정화도에 의해 메조페이즈의 함량을 결정하고 결정화 속도로서 메조페이즈의 형성속도를 고찰하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 메조페이즈

흑연화 가능한 핏치와 방향족 물질을 가열하면 350-500°C 사이에서 등방성 핏치로부터 원래 핏치보다 점도가 크고 이방성 조직을 가졌으나 아직도 유동성을 가지고 있는 새로운 상, 즉 층상네마틱 결정이 생성된다. 일단 이러한 구조가 형성되면 액정의 내부에서 중합반응이 계속 일어나게 되며 이 중합된 층상네마틱 액정을 "Mesophase"라 한다. 메조페이즈는 등방성 용융 핏치

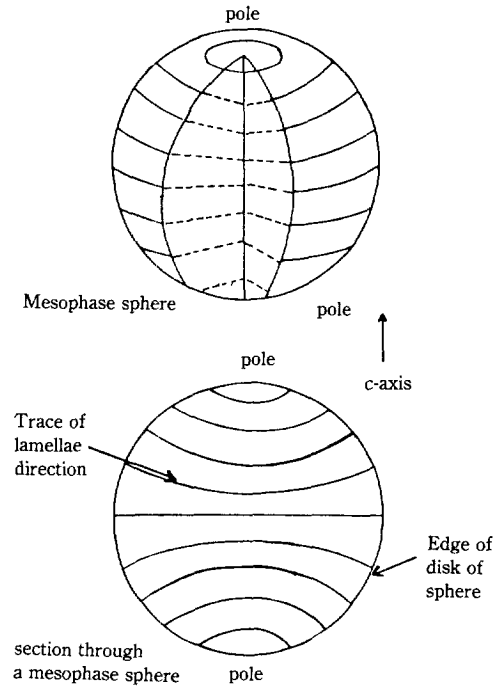


Fig. 1. Diagram of structure within a mesophase sphere.

상과 세미코크스(semicoke) 고체상의 중간상을 말하며 이 메조페이즈와 등방성 핏치와의 두상계(two phase system)를 메조페이즈 핏치라 한다.

Brooks와 Taylor[15]는 메조페이즈가 등방성 경계에 수직인 구의 내부에 평행하게 배향된 분자들의 퇴적층으로 구성되어 있다고 하였으며 이들이 제시한 모델을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-2. 메조페이즈의 결정화 속도

메조페이즈 핏치에 있는 메조페이즈 액정은 열을 가하면 용융되어 유동하게 되고 다시 냉각될 때 재형성하게 된다. 이때 메조페이즈의 양은 열처리 이력과 냉각 조건에 의존된다. 따라서 결정화도는 동적으로 측정된 DSC(differential scanning calorimetry) 곡선의 최고점 면적에 해당되며 용융열은 결정화도에 비례한다. 따라서 반응 결정화도(kinetic crystallinity) $\chi'_c$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\chi'_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{max}} \quad (1)$$

$\Delta H$ : 시료의 용융열

$\Delta H_{max}$  : 특정 온도 T에서 최대 결정화도 때의 용융열

또한 메조페이스를 형성시킬 때 발생하는 용융열 변화를 DSC로 측정하여 메조페이스 형성 반응속도 계수를 구할 수 있다.

만약 dt시간에  $dX_A$ 의 메조페이스가 형성될 때  $dH/dt$ 의 용융열 변화가 일어난다면

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_{max}} \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다.

전환율  $X_A$ 를 반응결정화도  $\chi_c$ 라 놓으면

$$1 - X_A = 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_{max}} = \frac{\Delta H_{max} - \Delta H}{\Delta H_{max}} \quad (3)$$

이 된다.

A→R 반응의 n차 반응속도식은

$$\frac{dX_A}{dt} = k_o C_A^{n-1} (1 - X_A)^n e^{-E/RT} \quad (4)$$

이므로

식 (2), 식 (3)을 식 (4)에 대입하여 대수를 취하면  $C_{A0} = 1$ 인 경우

$$\ln \frac{dH}{\Delta H_{max}} = \ln k_o - \frac{E}{RT} + n \ln \frac{\Delta H_{max} - \Delta H}{\Delta H_{max}} \quad (5)$$

이 되며, 이 식으로 부터 반응속도 계수 n, E, 및  $k_o$ 는 회귀분석을 통하여 구할 수 있다. 한편, 결정화 반응속도는 일반적으로 Avrami 식[16]으로 표현된다.

$$1 - \chi_c = e^{-Kt^N} \quad (6)$$

여기서 N, K는 상수, t는 결정화 시간이다. 즉, N은 결정차원 (2차원, 3차원 성장)과 핵형성 타입에 의존되며 K는 성장속도에 관련된 매개변수와 핵형성속도 및 핵의 수와 관련된 계수이다. Cardew 등[17]은 결정의 성장단계를 핵성장단계와 핵성장단계로 구분하고, 각 단계의 시간상수를 핵형성시간,  $\tau_N$ , 과 핵성장시간,  $\tau_G$ , 로 하였다. 결정형성에 있어서 결정화 속도는 결정의 부피, V에 비례한다고 하였고, 벌크핵형성 (bulk nucleation)의 경우에  $\tau_G/\tau_N$ 은  $V^{1/3}$ 의 비율을 갖는다고 하였다. 그리고  $\tau_G/\tau_N \rightarrow \infty$ 인 경우, 즉 결정화 속도가 결정성장에 지배될 때, 그들은 Avrami식으로 부터 다음 식을 유도하였다.

$$\chi_c = 1 - \exp(-t/\tau_A)^4 \quad (7)$$

여기서 시간상수  $\tau_A$ 는 결정크기와 무관하며 다음 관계식으로 나타낸다.

$$\tau_A = (\tau_N \tau_G^3 / 2)^{1/4} \quad (8)$$

반면,  $\tau_G/\tau_N \rightarrow 0$ 일 때, 즉 결정화 속도가 핵형성에 의해 지배될 때는 Avrami식으로 부터 다음 결정화 속도식을 유도하였다.

$$\chi_c = 1 - \exp(-t/\tau_N) \quad (9)$$

여기서 시간상수  $\tau_N$ 은 결정의 부피와 반비례한다고 하였으며, 이때 Avrami 모델과의 편차를 나타내지 않은 범위는  $t > \tau_G$  이라고 하였다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험재료

메조페이스 피치 재료는 (주)유공의 납사분해 잔류 오일을 정제한 K-220 피치와 미국 Ashland사의 A-240 피치를 사용하였으며 그 성질을 Table 1에 나타내었다.

#### 3-2. 실험장치 및 방법

메조페이스 피치는 열처리 방법에 의하여 제조되었으며 제조장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 반응기의 용량은 약 10 liter이며 한번 처리할 수 있는 피치의 양은 약 5 kg 정도이다. 원료 피치는 분쇄되어 반응기안에 채워 넣어져서 일정한 승온속도 (380°C까지 : 2°C/min, 380이상 : 0.4°C/min)로 원하는 온도 (400-440°C)까지 승온된 후 일정 시간동안 (0-40시간) 열처리 되어진다. 이때 반응기내부는 1.5 L/min의 질

Table 1. Properties of precursor pitches.

|                                  | K-220* | A-240** |
|----------------------------------|--------|---------|
| Softening point(°C)              | 105    | 115     |
| Glass transition temperature(°C) | 41     | 46      |
| C(wt%)                           | 93.7   | 93.3    |
| H(wt%)                           | 5.32   | 5.69    |
| S(wt%)                           | 0.24   | 0.42    |
| N(wt%)                           | 0.24   | 0.07    |
| O(wt%)                           | 0.50   | 0.26    |
| Carbon/Hydrogen ratio            | 1.48   | 1.37    |
| Aromatic H(NMR) (%)              | 52.2   | 51.3    |
| Benzene insoluble(wt%)           | 10     | 7       |
| MW (THF soluble)                 | 714    | 560     |
| Quinoline insoluble (wt%)        | 0.62   | 0.2     |
| Asphaltene(wt%)                  | 67.9   | 64.1    |

\* : 저자명 : K: Korean Pitch, 220; S.P의 Fahrenheit degree.

\*\* : 상품명 : A: Ashland Pitch, 240; S.P의 Fahrenheit degree.

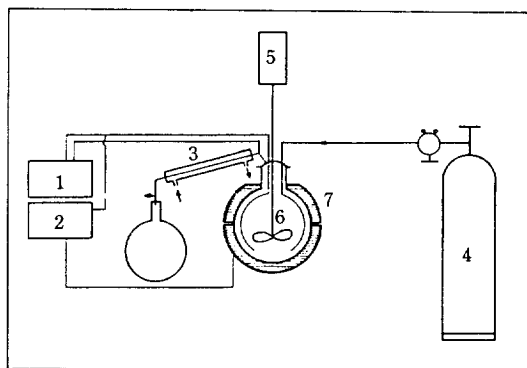


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                              |                   |
|------------------------------|-------------------|
| 1. Thermocouple and recorder | 5. Motor          |
| 2. Regulator                 | 6. Agitator       |
| 3. Condenser                 | 7. Heating mantle |
| 4. $N_2$ gas bomb            |                   |

소가스를 충전시켜 불활성 분위기를 유지시켰으며 교반 속도는 250 rpm으로 하였다. 메조페이즈 핏치의 결정화도 측정에 사용된 기기는 Mettler DSC 30이었다. 시료는 알루미늄 접시에 약 5mg을 취하였으며, 측정 온도는 메조페이즈가 용융되는 온도인 350-450°C이었고 승온 속도는 2°C/min으로 하였다. DSC 측정부의 내부는 측정 중에 시료가 산화되는 것을 막기 위하여 질소가스를 50 mL/min으로 흘려 보냈다.

결정화도를 구하기 위해서는 먼저 순수한 메조페이즈의 용융열을 구해야 한다. 그러나 핏치의 열처리 중에 메조페이즈의 함량이 많아지고 벌크메조페이즈가 형성되었을 때, 더 열처리를 계속하면 메조페이즈 중의 일부는 불용화가 서서히 진행되기 시작한다. 이 불용화된 메조페이즈는 코크스이며 이로 인하여 전체 메조페이즈 핏치의 용융열을 감소시켜서 순수 메조페이즈의 용융열을 구하기 어렵다. 한편 메조페이즈 핏치 중 등방성상은 이방성보다 낮은 연화점을 갖고 있고 비교적 낮은 온도에서 유동성이 있다. 그래서 메조페이즈 핏치를 가열했다가 냉각시키면 바닥부분에 이방성상이 가라앉고 시료의 윗부분에 등방성 핏치가 모이게 된다. 따라서,  $H_{max}$ 는 비교적 메조페이즈의 함량이 많은 분쇄된 시료를 재용융 냉각시켜, 두상으로 분리시킨 후 메조페이즈 영역의 시료를 채취하여 용융열을 측정하여 얻었다. 이때 취한 메조페이즈 시료는 반드시 금속현미경으로 관찰하여 등방성상이 포함되어 있지 않음을 확인하였다. 메조페이즈의 용융열은 K-220이 4.85 J/g이었고,

A-240은 4.92 J/g으로 나타났으며 이 값들을 기준으로 해서 메조페이즈 핏치의 결정화도를 구하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 결정화도에 의한 메조페이즈의 함량 결정

DSC를 이용하여 측정한 K-220과 A-240계 메조페이즈 핏치의 용융곡선을 각각 Fig. 3에 나타내었다. 이때 용융열은 기선 이하와 곡선내의 면적값으로 부터 구할 수 있다. K-220의 경우 400°C에서 7시간 열처리한 메조페이즈 핏치이며, 시료는 386°C부터 용융되기 시작하다가 389°C에서 완전히 용융되었다. 이때 최고점의 온도는 386.4°C이었으며 이 값은 가열판 현미경(hotstage microscope)을 통하여 관찰한 용융점과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. 이때 용융열은 1.97 J/g이었고 식 (1)에 의하여 구한 결정화도는 0.41이었다. 한편 A-240의 경우 400°C 24시간 열처리한 시료의 용융열은 4.17 J/g이었고 식 (1)에 의하여 구한 결정화도는 0.85이었다.

이와같은 방법으로 각 시료들에 대한 결정화도 값을 구하여 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 이 곡선들은 다른 막대형 액정들이 나타내는 것과 같이 특유의 S형 곡선을 나타내었으며, 처리온도가 높을수록 반응 결정화도의 증가폭이 크게 나타났다. 또한 K-220의 반응 결정화도의 증가폭은 A-240보다 크게 나타났으며 이는 두 시료를 5단 추출하였을 때[18] K-220이 A-240보다 분자량 분포가 큰 평면형 방향족 고분자 화합물이 많이

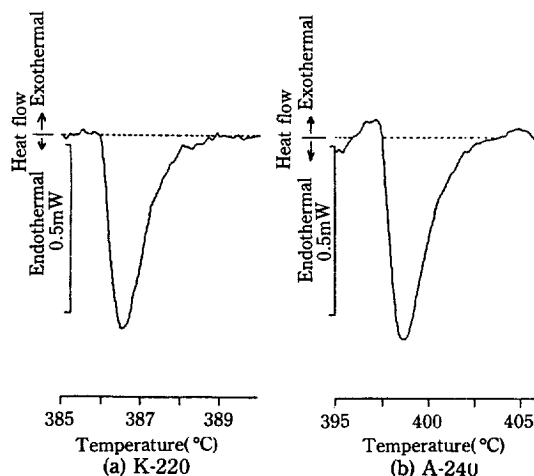


Fig. 3. DSC crystallinity curve of mesophase pitches.

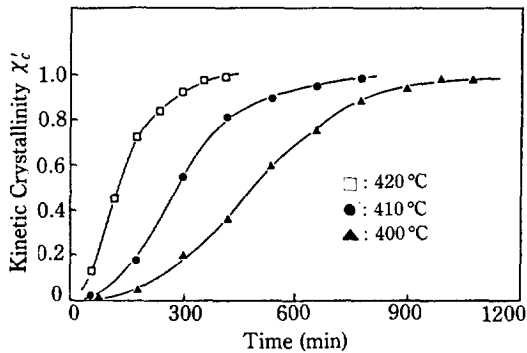


Fig. 4. Kinetics of mesophase formation for K-220 pitch at three different temperatures.

포함되어 있어 메조페이즈 형성 속도가 빠르게 진행되는 결과와 일치한다고 볼 수 있다.

한편, Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 결과와 Q.I. 측정치[18]를 비교해 보았을 때 Q.I. 값이 결정화도보다 작은 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 Chwastiak 등[14, 19]이 메조페이즈의 함량을 용매추출 방법(Q.I.)과 광학적인 방법으로 비교했을 때 유사하게 나타났다. Fig. 6에 Chwastiak의 실험치와 본 실험에서 구한 결정화도를 메조페이즈 함량으로 나타내었을 때의 Q.I. 값을 표시하였으며 두 경우에 있어서 Q.I. 값이 훨씬 낮은 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 메조페이즈 중의 일부가 퀴놀린에 용해된다는 사실을 나타내고 있는 것으로 해석된다.

광학적인 방법과 결정화도에 의한 방법사이의 약간의 Q.I. 값차는 시료 필치의 원료의 특성과 다른 처리방법에 의해서 생성된 메조페이즈의 용융특성 차이와 각 방법에서 나타날 수 있는 측정 오차 등에 기인된 것으로

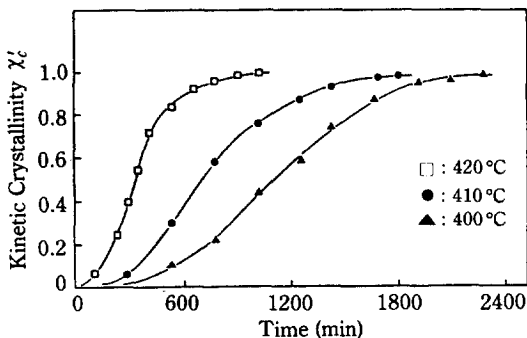


Fig. 5. Kinetics of mesophase formation for A-240 pitch at three different temperature.

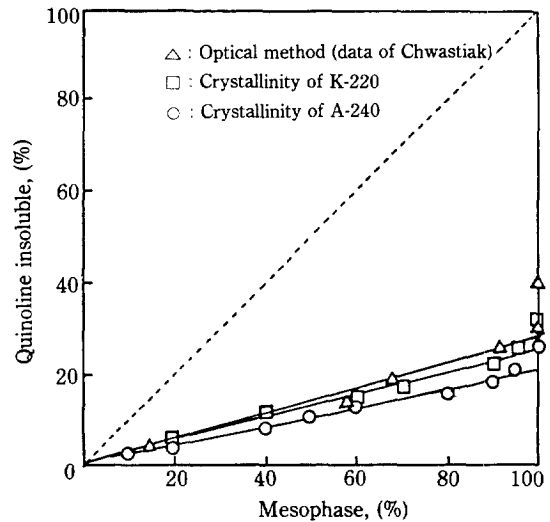


Fig. 6. Percent of mesophase vs. the percent of quinoline insolubles for mesophase pitches.

사료된다. K-220과 A-240사이의 Q.I. 값차는 생성된 메조페이즈의 용해특성과 용융특성 차이에 기인된 것으로 설명할 수 있다. 광학적 측정방법의 단점은 Chwastiak 등이 지적했듯이, 메조페이즈 함량이 15~70%범위인 경우 측정위치에 따른 오차가 예상되고, 시료의 준비단계가 복잡할 뿐더러 애닐링 중에 시료의 일부가 휘발되므로 오차가 발생된다는 것이다.

그러나 결정화도에 의한 측정방법은  $\Delta H_{max}$ 를 구하는데 메조페이즈의 불용용 성분의 양에 의한 오차가 예상되나, DSC를 이용하여 시료의 용융열( $\Delta H$ )을 구하면 메조페이즈의 함량을 짧은 시간동안 쉽게 결정할 수 있다. 이 방법은 재래의 Q.I. 측정 및 광학적인 방법에서 수반되는 일부 메조페이즈의 퀴놀린 용해성과 코크스를 포함하는 측정오차는 배제할 수 있다는 장점이 있어 메조페이즈의 함량을 측정하는 유용한 방법으로 판단되어진다.

#### 4-2. 메조페이즈의 결정화 속도

Cardew식으로 부터 결정화 속도에 대한 시간상수를 구할 때 핵형성단계와 핵성장단계로 구성된다. 먼저 핵형성단계인  $\tau_c/\tau_n \rightarrow 0$ 일 때 K-220과 A-240에 대해 각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 식 (9)로부터 기울기는  $1/\tau_n$ 이 되고 이 직선은  $t$ 축을 통과하게 된다. 이론에서 밝힌 것처럼 식 (9)의 그래프는 단지  $t > \tau_c$ 에서만 타당성이 전제되었으므로, 전체 그래프

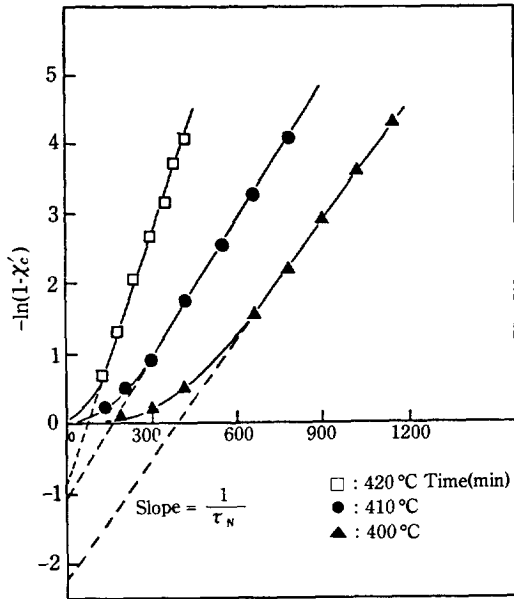


Fig. 7. Plot of  $-\ln(1-\chi'_c)$  against time for K-220 pitch.

중 직선이 되는 부분에서만 의미가 있다. 따라서 핵성장 시간  $\tau_c$ 는 곡선에서 직선으로 변환되는 점에서 구할 수 있다.

또한 핵성장단계인  $\tau_c/\tau_N \rightarrow \infty$ 일 때,  $\tau_A$ 는 식 (7)을 두번 대수 취한 후  $\ln(-\ln(1-\chi'_c))$ 대  $\ln(t)$  그래프로부터 구할 수 있었으며 K-220과 A-240에 대해 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다. 식 (7)로부터 그래프의 기울기는 4가 되고 직선의 연장선과  $\ln(t)$ 축의 교점으로 부터  $\tau_A$ 를 구할 수 있었다. 이와같은 방법으로 구한  $\tau_A$ 와  $\tau_c$ ,  $\tau_N$ 를 Table 2에 나타내었다.

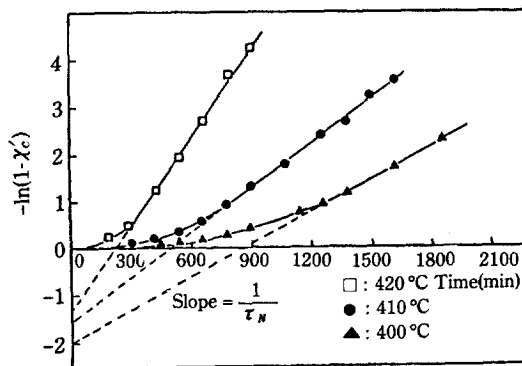


Fig. 8. Plot of  $-\ln(1-\chi'_c)$  against time for A-240 pitch.

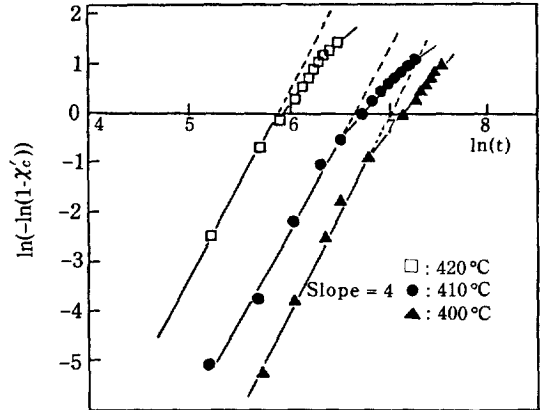


Fig. 9. Plot of  $\ln(-\ln(1-\chi'_c))$  against  $\ln(t)$  for K-220 pitch.

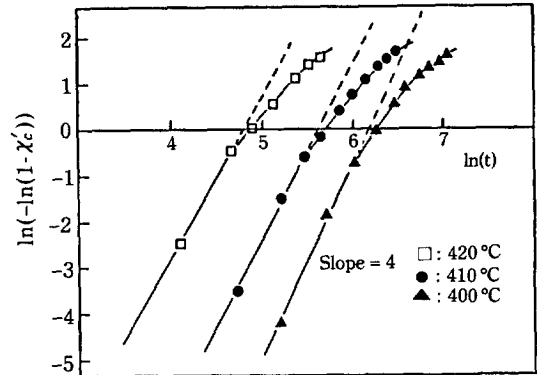


Fig. 10. Plot of  $\ln(-\ln(1-\chi'_c))$  against  $\ln(t)$  for A-240 pitch.

Table 2에 나타난 시간 상수들과 식 (7)과 식 (9)를 이용하여 임의의 열처리 시간 및 열처리 온도에서의 메조페이즈 생성량  $\chi'_c$ 를 구할 수 있었으며, 이 상수들을 이용하여 실제 피치로부터 메조페이즈를 형성할 때 각 처리온도에서의 핵성장단계와 핵성장단계를 예측할 수

Table 2. Values of  $\tau_N$ ,  $\tau_G$  and  $\tau_A$  calculated from crystallinity measurement.

| Sample | Temperature<br>(°C) | Characteristic times, min |                          |          |                 |
|--------|---------------------|---------------------------|--------------------------|----------|-----------------|
|        |                     | $\tau_N$<br>Fig. (7, 8)   | $\tau_G$<br>Fig. (9, 10) | $\tau_A$ | $\tau_G/\tau_N$ |
| K-220  | 400                 | 90                        | 660                      | 518      | 7.3             |
|        | 410                 | 72                        | 300                      | 291      | 4.2             |
|        | 420                 | 42                        | 144                      | 134      | 3.4             |
| A-240  | 400                 | 204                       | 1260                     | 1096     | 6.1             |
|        | 410                 | 156                       | 780                      | 765      | 5.0             |
|        | 420                 | 84                        | 360                      | 356      | 4.2             |

Table 3. Kinetic data of mesophase pitch formation calculated from various methods.

| Method        | K-220 |           |                                | A-240 |           |                                |
|---------------|-------|-----------|--------------------------------|-------|-----------|--------------------------------|
|               | n     | E(KJ/mol) | $\ln k_0$ (min <sup>-1</sup> ) | n     | E(KJ/mol) | $\ln k_0$ (min <sup>-1</sup> ) |
| Q.I. [18]     | 0.78  | 188.9     | 26.82                          | 0.84  | 218.1     | 31.79                          |
| DSC [18]      | 1.55  | 215.5     | 29.20                          | 1.53  | 230.8     | 31.60                          |
| TGA [18]      | 0.73  | 180.0     | 34.92                          | 0.83  | 2116.2    | 28.13                          |
| Crystallinity | 1.40  | 208.6     | 28.52                          | 1.46  | 219.5     | 30.19                          |

있다. 또한 핵성장상수  $\tau_c$ 가 핵형성상수  $\tau_a$ 보다 약 5배 큰 값을 나타냈으므로 메조페이즈의 형성속도는 핵성장예에 의해 거의 지배받고 있는 것으로 판명되었으며 K-220의 핵성장속도는 A-240보다 2배 정도 빠른 것으로 나타났다.

#### 4-3. 결정화도에 의한 메조페이즈 형성속도

결정화도에 의한 메조페이즈 형성의 반응속도계수를 다른 측정방법과 비교하기 위해서 식 (5)를 이용하여 구한 값을 Table 3에 나타내었다. 다른 3가지 방법 역시 본 실험에서 취한 동일 시료를 사용하였다[18]. 반응속도계수들은 측정방법에 따라 각기 다른 값을 나타냈으며, 이는 각 측정방법에 따라 메조페이즈의 함량에 대한 정의가 다르기 때문이다. Q.I. 값을 메조페이즈 함량으로 간주하고 반응속도를 측정했을 경우 2가지의 문제점이 있다. 첫째, 메조페이즈의 일부분이 퀴놀린과 같은 용매에 녹는다는 사실이다(Fig. 6 참조). 즉 메조페이즈가 충분히 성장하지 못한 상태에서는 이들 용매에 녹게 된다. 둘째, 메조페이즈의 함량이 많은 경우 퀴놀린의 불용성분 중에 있는 코크스가 포함된다는 사실이다. 코크스는 메조페이즈가 고화된 상태이고 이들이 메조페이즈에 포함되어 있으면 탄소섬유를 제조할 때 방사과정에 장애 요인이 된다.

따라서, Q.I. 값을 이용하여 메조페이즈의 함량 및 반응속도를 구할 때 실제 많은 오차를 나타내게 된다.

DSC를 이용해서 측정된 메조페이즈 형성의 반응곡선에는 메조페이즈를 형성시키는데 동반된 엔탈피 변화 뿐만 아니라, 다른 원인에 의한 엔탈피 변화가 포함될 가능성이 있다. 즉, DSC 반응곡선에 나타난 발열곡선에는 다음과 같은 엔탈피 변화가 포함될 것이다.

- 1) 핏치 중에 들어있는 무질서한 분자들의 배열에 필요한 엔탈피 변화
- 2) 핏치의 중합반응에 의한 엔탈피 변화
- 3) 핏치의 탈수소 축합반응에 의한 엔탈피 변화
- 4) 겔사슬의 분해와 가스 휘발에 의한 잠열

5) 핏치의 상변화에 의한 용융열 또는 응고열

그러나 이 중에서 메조페이즈 형성에 관련된 엔탈피 변화는 2)와 3)항 뿐이다[19]. 따라서 DSC에 의해 메조페이즈의 반응속도 계수를 구하는데에는 메조페이즈를 형성하는데 필요한 엔탈피 변화 외에 다른 원인에 의한 엔탈피 변화가 동시에 측정되므로 정확한 형성 속도에 관한 결과를 얻기 어렵다.

또한, TGA에 의해 반응속도를 측정할 경우, 코크스 수율(coking yield)과 휘발함량에 의한 데이터를 얻을 수 있으나, 질량감소량은 메조페이즈의 실제 함량보다 큰 값을 나타내므로 이 값들을 이용하여 반응속도 계수를 구했을 때 오차를 나타내게 된다.

따라서, 결정화도 값은 실제 메조페이즈의 함량과 작은 편차를 나타내므로 메조페이즈의 형성속도를 구할 때 이 값을 이용하게 되면 가장 정확한 반응속도계수를 얻을 수 있으며, 이때 K-220의 반응차수는 1.40, 활성화에너지 208.6 KJ/mole이었고, A-240은 반응차수 1.46, 활성화에너지 219.5 KJ/mole이었다.

## 5. 결 론

1. 결정화도에 의한 메조페이즈 함량 측정법을 처음 시도하여 개발하였으며, 이 방법은 측정방법에서 수반되는 일부 메조페이즈의 퀴놀린 용해성과 코크스를 포함하는 측정 오차를 완전 배제할 수 있기 때문에 유용한 메조페이즈 함량 측정방법으로 판단되었다.

2. Cardew식에 의해 구한 결정화 속도에서 핵성장상수  $\tau_c$ 가 핵형성상수  $\tau_a$ 보다 약 5배 큰 값을 나타냈으므로 메조페이즈의 형성속도는 핵성장예에 의해 거의 지배받고 있는 것으로 판명되었고 K-220의 핵성장속도는 K-240보다 2배 정도 빨랐다.

3. Q.I., DSC 및 TGA에 의한 메조페이즈 형성의 반응속도계수들은 각각 상이한 값을 나타낸 반면, 결정화도를 이용해서 가장 정확한 값을 얻을 수 있었다. 이때 K-220의 반응차수는 1.40, 활성화에너지는 208.6

KJ/ mole이었고, A-240은 1.46, 219.5 KJ/ mole 이었다.

## NOMENCLATURE

|                  |  |
|------------------|--|
| $C_{A_0}$        | : initial concentration of A component (mole/l)                          |
| $E$              | : activation energy (KJ/mole)  |
| $\Delta H$       | : heat of fusion of the sample (J/g)                                     |
| $\Delta H_{max}$ | : heat of fusion at the maximum crystallinity (J/g)                      |
| $k_o$            | : frequency factor ( $\text{min}^{-1}$ )                                 |
| $n$              | : reaction order   |
| $R$              | : gas constant ( $8.314 \times 10^{-3} \text{KJ/g-mole}^\circ\text{K}$ ) |
| $T$              | : temperature ( $^\circ\text{K}$ )                                       |
| $t$              | : time (min)   |
| $v$              | : crystal volume   |
| $\tau_A$         | : time constant, $\tau_A = (\tau_N \tau_G / 2)^{1/4}$ , (min)            |
| $\tau_G$         | : growth time (min)  |
| $\tau_N$         | : nucleation time (min)  |
| $X_A$            | : conversion of A component  |
| $\chi'_c$        | : kinetic crystallinity  |

## REFERENCES

- Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: *Carbon*, **3**, 185 (1965).
- Marsh, H. and Naevel, R.: *Fuel*, **59**, 511 (1980).
- Marsh, H., Forrest, M. and Pacheco, L.A.: *Fuel*, **60**, 423 (1981).
- Bacon, R.: *Phil. Trans. Soc. Lond.*, **A294**, 437 (1979).
- Singer, L.S.: U.S. Patent, 4, 005, 183 (1977).
- Wagner, M.H., Hammer, W. and Wilheimi, G.: *High Temp. High Press.*, **13**, 153 (1981).
- Otani, S.: *Carbon*, **3**, 31 (1965).
- McHenry, E.R.: U.S. Patent, 3, 794, 264 (1976).
- Honda, H., Kimura, H., Sanada, Y., Sugawara, S. and Furuta, T.: *Carbon*, **8**, 181 (1970).
- Whittaker, M.P. and Grindstaff, L.I.: *Carbon*, **10**, 165 (1975).
- Yamada, Y., Oi, S., Tsutsui, H., Kitajima, E., Tsuchitani, M. and Honda, H.: Abs. 12th Conf. Carbon, American Carbon Society, 271 (1975).
- Eser, S. and Jenkins, R.G.: Abs. 16th Conf. Carbon, San Diego, C.A., 98 (1983).
- Singer, L.S. and Lewis, I.C.: *Carbon*, **16**, 417 (1978).
- Chwastiak, S. and Lewis, R.T.: *Carbon*, **16**, 156 (1978).
- Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker, Jr. Editor, Marcel Dekker, New York, Vol. 4, 243 (1968).
- Avrami, M.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
- Cardew, P.T. and Davey, R.T.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**, 80, 659 (1984).
- Kim, H.: Ph.D. Dissertation, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea (1987).
- Chwastiak, S., Lewis, R.T. and Ruggiero, J.D.: *Carbon*, **19**, No. 5, 357 (1981).