

## Bulk Mesophase 핏치의 형성 거동에 관한 연구

김 홍\*·이한훈·이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과

\*호서대학 산업안전공학과

(1987년 9월 23일 접수, 1988년 8월 7일 채택)

## Formation Behavior of Bulk Mesophase Pitch

Hong Kim\*, Hanhoon Lee, and Bo-Sung Rhee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

\*Department of Industrial Safety Engineering, Hoseo College, Cheonan, Korea

(Received 23 September 1987; accepted 7 August 1988)

### 요 약

연속 용매추출 실험을 통하여 핏치의 반응성을 측정하고, 핏치의 반응성에 따른 벌크 메조페이즈의 형성 거동을 가열판 현미경을 통하여 관찰하였다. 벌크 메조페이즈의 형성 거동은 핏치의 반응성에 기인된 유체 흐름에 좌우되었다. 반응성이 큰 핏치는 유체흐름에 기인된 모자이크 형태에 가까운 구조를 나타낸 반면, 반응성이 작은 핏치는 메조페이즈 구들의 합체효과에 의한 섬유상 구조를 나타내었다. 따라서, 핏치를 열 처리하여 메조페이즈를 형성할 때 메조페이즈의 구조는 용매추출 실험과 형성 거동 관찰을 통하여 예측할 수 있다고 판단된다.

**Abstract**—Reactivities of pitches were measured by the sequential solvent extraction method. The formation behavior of bulk mesophase on the reactivity of pitch was observed by hot stage microscope. The formation behaviors of bulk mesophase were depended on fluid flow which was generated by reactivity of pitch. The pitch with high reactivity was formed mosaic like structure of bulk mesophase by coalescence effect of mesophase spherules. Therefore, the structure of mesophase can be predicted by solvent extraction method and mesophase formation behavior when the mesophase is formed by heat treatment from pitch.

### 1. 서 론

탄소섬유와 니들코크스의 원료로 쓰이는 메조페이즈의 공업적 이용에 있어서 중요한 인자중의 하나는 메조페이즈의 구조이다. Brooks와 Taylor[1]는 메조페이즈를 층상 네마틱 액정으로 구성되어 있는 이방성 구라고 하였다. Hüttinger[2]는 핏치의 추출 시료를 열처리할 때 생성되는 메조페이즈의 구조와 메조페이즈 구의 미세 구조에 대한 연구에서 추출 시료의 구조는

Brooks와 Taylor의 모델과 비슷한 형태를 갖는다고 보고하였다. Honda 등[3]은 5% 카본 블랙이 포함된 석탄 핏치로부터 이것과 다른 구조인 Onion like 구조를 갖는 메조페이즈를 발견하였다.

White[4]는 니들코크스와 인조흑연을 제조하였을 때 메조페이즈 핏치에 형성된 미세 구조가 최종제품의 구조와 물성에 커다란 영향을 미친다고 보고하였다. Marsh 등[5-6]은 니들코크스와 탄소섬유 복합재의 파괴 메카니즘 연구에서, Zimmer와 White[7]는 니들

코크스와 탄소섬유의 변형구조에 대한 연구에서, White와 Buechler[8]는 메조페이스 핏치의 방사중 배향에 대한 연구에서 메조페이스의 구조가 최종제품의 구조와 물성에 커다란 영향을 끼친다는 동일한 결과를 보고하였다.

Hoover 등[9]과 White 등[10]은 가열관현미경(hot-stage microscope)을 이용하여 핏치의 메조페이스 형성 단계를 직접 관찰하였고 각각의 연속 추출성분에 대한 메조페이스 형성온도를 고찰하였다. Cranmer 등[11]은 탄소섬유 복합재중의 메조페이스 형성 과정을 관찰한 결과 메조페이스의 형성은 탄소섬유간의 매트릭스 사이에서부터 시작되고 유체흐름 효과에 지배받는다 고 하였다.

이들 연구결과를 종합해 보면 메조페이스 구의 구조에 대한 연구가 많았으며 메조페이스의 구조가 최종제품의 물성에 많은 영향을 미친다고 보고하였다. 그러나 이들은 메조페이스의 합체 메카니즘과 형성온도에 대해서만 단편적으로 보고하였을 뿐 형성 거동이 메조페이스의 구조에 미치는 영향에 대해서는 언급하지 않았다.

한편, 저자들은 이미 발표한 논문[12]에서 핏치중의 메조페이스 함량 측정의 새로운 방법으로서 결정화도 방법을 착안하여 메조페이스의 핵성장 속도를 측정하여 본 결과, (주)유공의 납사분해 잔류 오일을 정제한 K-220 핏치의 핵성장 속도가 Ashland사의 A-240 핏치보다 약 2배 정도 빨랐음을 밝혀내었다.

저자들은 두 핏치의 물성이 거의 비슷한데도 불구하고 핵성장 속도에서 큰 차이를 나타낸 이유를 반응성에 기인된 벌크 메조페이스의 형성거동에 의한 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 먼저 원료 핏치를 연속 용매추출하여 반응성을 비교하고 반응성에 따른 벌크 메조페이스의 형성 거동을 관찰하였다.

열처리하여 제조한 메조페이스의 구조를 금속현미경을 통하여 거시적으로 관찰하여 메조페이스 핏치의 공업적인 제조 및 응용에 이바지할 수 있도록 하였다.

## 2. 실험

원료 핏치인 K-220과 A-240에 대한 물성은 이미 발표된 논문[12]에 나타내었으므로 실험 기기 및 방법을 개략 설명하면, 가열관 현미경은 Leitz사의 Orthoplan hot stage microscope, Model 1350이며 가열부는 광원을 비추어 관측할 수 있도록 되어 있다. 가열온도는 프로그램 가능한 온도 조절기인 Eurotherm을 사용하여 조절하였으며 Fig. 1에 온도 프로그램을 나타내었

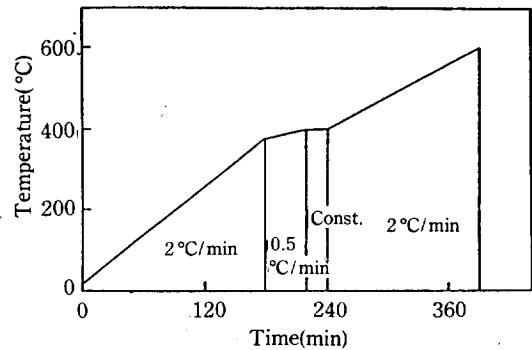


Fig. 1. Temperature programmed heating with the hot stage microscope.

다. 실험 1회에 사용된 시료의 양은 약 200mg이며 온도가 상승되는 동안에 장치 내부에 알곤가스를 충전시켜 핏치가 산화되는 것을 방지하였다. 메조페이스의 형성 거동은 일단 현미경을 통하여 관찰한 결과를 Panasonic 비디오 카메라로 촬영하여 Sony Omnivision II 비디오 카세트 레코더에 녹화하였다. 메조페이스 핏치는 교반 열처리 방법에 의하여 제조되었으며 제조장치 및 제조방법은 논문[12]에 상세히 설명되어 있다. 메조페이스 핏치의 구조는 Leitz Othlux II Microscope를 사용하여 관찰하였으며 사용 렌즈는 NPL 100X/0.90과 NPL 20X/0.40 편관렌즈를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 연속 용매추출에 의한 핏치의 반응성 비교

Hoover 등[9]과 Fitzer 등[13]이 제시한 방법으로 핏치를 추출하였다(Fig. 2). 이 방법은 추출단계가 진

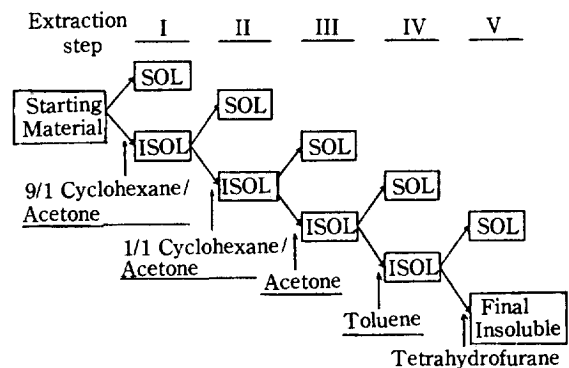


Fig. 2. Schematic diagram of sequential extraction steps.

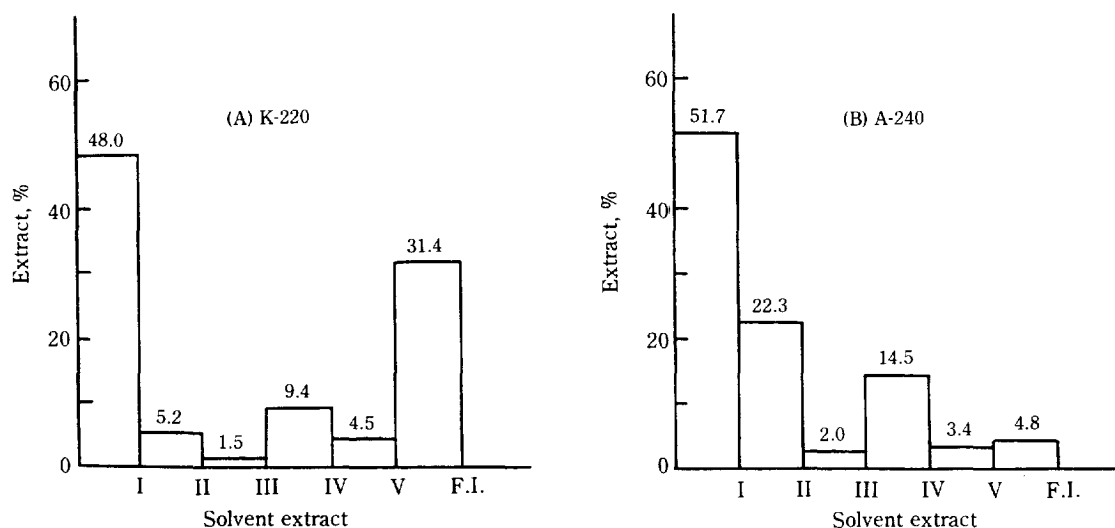


Fig. 3. Solubility distributions of pitches by sequential extraction.

행될수록 큰 용해력을 갖고 있는 용매를 사용하여 그때 추출된 성분의 평균 분자량도 점차 증가하였다[13]. 즉 I단계의 분자량이 267, II단계 372, III단계 375, IV단계 539, V단계 738, 그리고 F.I. 성분은 750 이상이였다. 또한 추출성분의 메조페이스 형성온도는 I, II단계 추출성분은 약 500°C에서 형성되나 추출단계가 증가될수록 형성되는 온도가 낮아져 V단계에서는 약 380°C에서 메조페이스가 형성되었다. 이 사실로 보아 추출단계가 증가할수록 이때 추출된 성분의 분자량은 큰 값을 나타내고 낮은 온도에서 메조페이스가 형성되므로 반응성이 큰 값을 나타낼 것으로 생각할 수 있다.

원료 핏치에 대한 추출결과를 Fig. 3에 나타내었다. II단계 추출량에 있어서 A-240이 K-220보다 4배 정도 많이 포함되어 있고 F.I. 성분의 함량은 K-220이 A-240의 6배 정도 많이 포함되어 있는 것으로 나타났다. 그 결과 A-240은 K-220보다 작은 화합물들이 많이 포함되어 있어 메조페이스가 비교적 높은 온도에서 서서히 형성될 것이며, K-220에는 분자량이 큰 화합물들이 많이 포함되어 있어 메조페이스의 형성온도가 낮을 것으로 사료되어 진다. 즉, K-220에는 분자량이 700 이상인 물질들이 많이 포함되어 있어 Mochida [14]의 메조페이스 형성 가능한 분자모델의 평균 분자량(834 및 2542)에 가까운 값을 나타내고 있다. 반면 A-240은 분자량이 400 이하인 물질이 70% 이상 포함되어 있어 메조페이스가 형성되기 위해서는 분자량 800 이상인 물질이 형성될 때까지 계속적인 중합반응이 진행되어야 하므로 이들의 형성속도는 자연적으로 늦게

나타날 것이다. 이와같은 예상은 메조페이스의 반응속도 계수와 결정화속도 계수를 측정했을 때 나타난 결과와 일치한다[12].

### 3-2. 벌크 메조페이스의 형성 거동

K-220에 나타난 대표적인 벌크 메조페이스 형성 거동을 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. 시료의 온도가 400°C가 넘게 되면 등방성 핏치 안에서 직경이 10  $\mu\text{m}$  이하인 메조페이스의 핵들이 균일하게 형성되었으며 (A) 핵 형성이 전체적으로 균일한 것으로 보아 등방성상과 이방성상의 계면에너지가 매우 작다는 것을 알 수 있었다[14]. 온도 상승에 따라 메조페이스 핵들은 합체되어 약 50  $\mu\text{m}$  정도의 메조페이스 구를 형성하였고 (B) 더 높은 온도에서는 유동성을 가진 small domain과 flow domain이 형성되었다(C).

450°C 부근에서 시료내부에 유체흐름(fluid flow)이 발생하기 시작하여 메조페이스 구의 형태가 일그러지기 시작하였다(D). 이때 발생된 유체흐름은 핏치의 온도 구배와 탈수소 축합반응에 의해 발생된 밀도구배, 농도구배, 메조페이스 구들이 합체될 때 생기는 충돌효과 및 사이드 체인의 분해시 발생하는 분해가스의 분출 등에 의해 기인된 것으로 사료되어 진다. 메조페이스를 형성시킬 때 승온속도를 크게 하거나 높은 온도에서 처리할수록 핏치 내부의 유체흐름이 더욱 활발해지는 것을 관찰할 수 있었으며 이 흐름은 후에 형성되는 벌크 메조페이스의 구조에 커다란 영향을 미쳤다. 유체흐름이 활발할수록 메조페이스가 완전히 발달되기 이전에

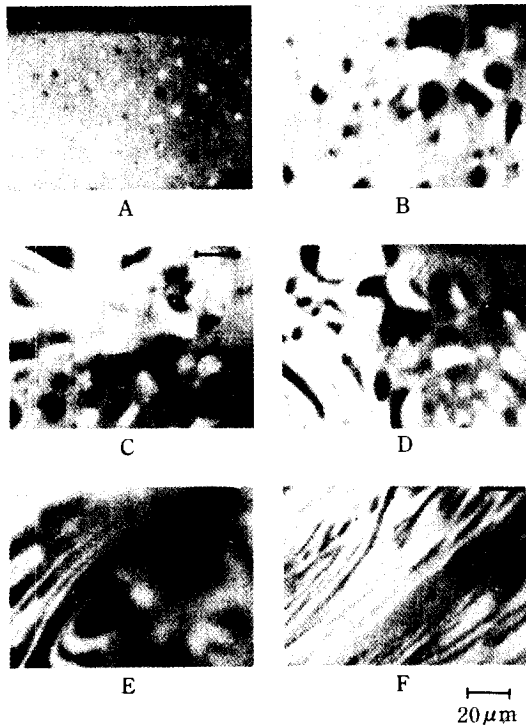


Fig. 4. Mesophase formation of K-220 pitch (hot stage microscope).

주위 흐름에 영향을 받아서 합체되어 메조페이즈 영역에 등방성 핏치가 포함됨으로써 모자이크 구조를 갖는 벌크 메조페이즈를 형성시켰다. 이러한 구조의 핏치는 섬유상 구조의 것보다 물성이 좋지 않다고 보고되었다[7].

한편, 460°C 이상에서 시료는 유체흐름이 계속되면 메조페이즈의 성장이 활발히 진행되어 마침내 벌크 메조페이즈 만이 흐르는 형태가 되었다(E). 500°C 부근에서 벌크 메조페이즈는 점도의 증가[15]에 따라 흐

Table 1. Results of hot-stage observation of K-220 pitch

Step	Temperature (°C)	Observation
A	400-415	Nucleation of mesophase
B	420-430	Coalescence of mesophase sphere
C	430-445	Rapid increase of mesophase size through coalescence
D	450-460	Beginning of flow of the mesophase
E	460-480	Continuous flow of the bulk mesophase
F	500	Black opaque coke

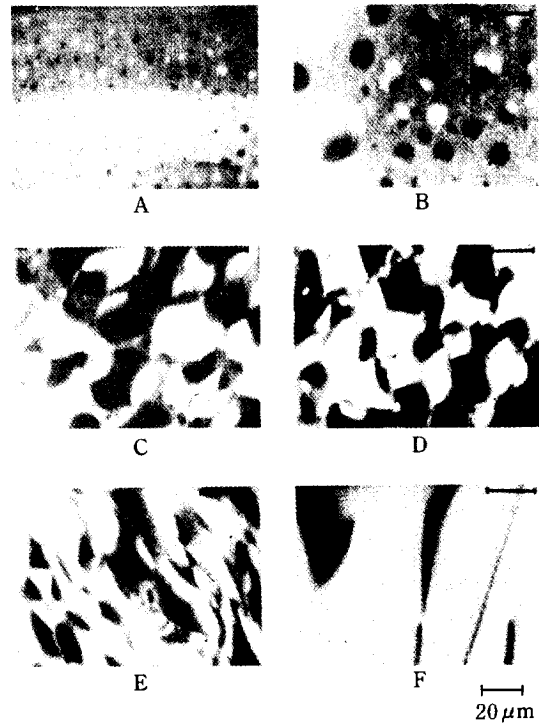


Fig. 5. Mesophase formation of A-240 pitch (hot stage microscope).

름속도가 점차 느려지다가 마침내 주름모양의 무늬를 남기면서 고화되었다(F). 최종 벌크 메조페이즈의 형태는 흐름의 방향과 크기에 따라 각기 다른 형상을 나타내었다. 이는 Zimmer 등[7]이 제시한 변형형태의 대표적인 경우인 휨, 퍼짐 및 뒤틀림의 원인이기도 하다.

K-220의 벌크 메조페이즈 형성 거동을 종합해 보면 활발한 반응성으로 인한 유체흐름의 영향을 받아 최종 구조는 모자이크에 가까운 형태를 나타내었다.

A-240의 벌크 메조페이즈 형성 거동은 Fig. 5와 Table 2에 나타내었다. (B)단계에서 K-220은 420~430°C에서 서서히 유동하면서 합체되었던 반면, A-240은 이보다 높은 온도에서 거의 정지된 상태에서 구사이의 인력에 의하여 합체되는 현상을 나타내었다[14]. 이는 A-240의 반응속도가 상대적으로 느려 메조페이즈의 점도가 낮기 때문에 비교적 안정한 상태를 유지할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 온도가 상승함에 따라 메조페이즈 구들은 정지된 상태를 유지하다가 합체할 때만 간헐적 이동을 보이면서 구간거리가 5 μm 정도가 될 때까지 성장하였다(C). 구간거리가 더욱 가

**Table 2. Result of hot-stage observation of A-240 pitch**

Step	Temperature (°C)	Observation
A	400-418	Nucleation of mesophase
B	430-450	Coalescence of mesophase sphere
C	450-480	Rapid increase of mesophase size through coalescence
D	480-490	Beginning of bulk mesophase
E	510	Transition of bulk mesophase
F	550	Bulk opaque coke

갑게 되면 주위의 영향을 받아 메조페이스는 타원형으로 일그러졌다가(D) 온도가 더 상승되면서 주위의 등방성 핏치를 밀어 내고 여러개 구들이 일시에 합체되었다(E). 이 과정에서 구들의 본래 모습은 서서히 소멸되고 점도가 증가함에 따라 유연한 줄무늬를 이루면서 고화되었다(F).

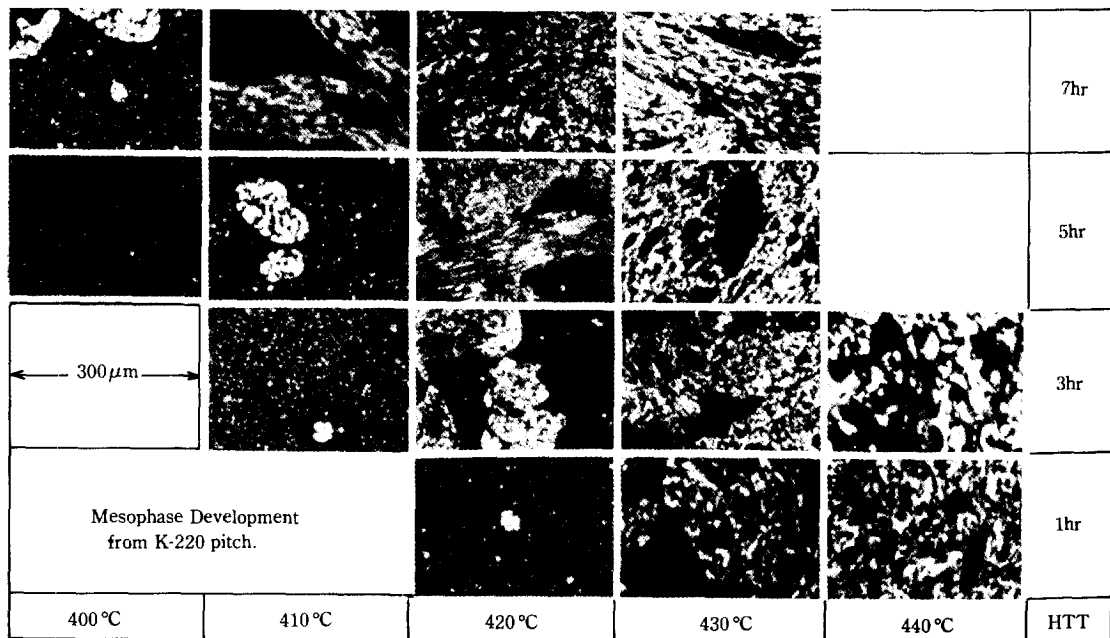
A-240의 벌크 메조페이스 형성 거동을 종합하면 작은 반응성으로 인하여 유체흐름 보다는 구들의 인력에 의한 합체에 의해 벌크 메조페이스가 형성되었으며 부드러운 섬유상 구조를 나타내었다.

### 3-3. 메조페이스 핏치의 구조

Fig. 6에 K-220으로부터 제조한 메조페이스 핏치 시

료의 관찰 결과를 나타내었다. 최초로 400°C-5시간 시료에 메조페이스의 구가 나타났고 400°C-7시간 시료에 벌크 메조페이스의 단편들을 관찰할 수 있었다. 열처리가 지속됨에 따라 초기와는 달리 메조페이스가 계속 증가되어 메조페이스 중에 등방성 구들이 포함된 상전이 상태가 되었다. 이때 연속상은 메조페이스이고 분산상은 등방성 핏치이다. 마침내 열처리가 계속되어 핏치가 고화되어 모자이크에 가까운 벌크 메조페이스 형태를 나타내었다(440°C-3hr). 이러한 형성과정은 처리온도에 따라 다르게 나타났다. 즉 400°C에서 약 25시간 처리했을 때 완전히 발달된 벌크 메조페이스가 나타난 반면 440°C에서는 불과 3시간 정도에서 나타났다. 이때 메조페이스의 구조는 처리온도가 낮을수록 섬유상에 가까운 구조를, 높을수록 모자이크에 가까운 구조를 나타내었다. 따라서 K-220으로부터 섬유상 구조의 메조페이스 핏치를 얻으려면 400°C 이하의 낮은 온도에서 장 시간 열처리하는 것이 필요하다.

A-240의 메조페이스 핏치는 Fig. 7에 나타난 것처럼 K-220보다 메조페이스의 성장 과정이 전체적으로 서서히 나타났다. 메조페이스 형태를 볼 때 A-240이 K-220보다 더 뚜렷한 구형을 이루고 있는 것으로 보아 메조페이스와 등방성 상의 계면에너지가 더 크다는 것을 알 수 있었다[15]. 또한 성장된 벌크 메조페이스 영역은 A-240이 K-240보다 부드러운 섬유상 구조를 나

**Fig. 6. Polarized photographs of mesophase development for K-220 pitch.**

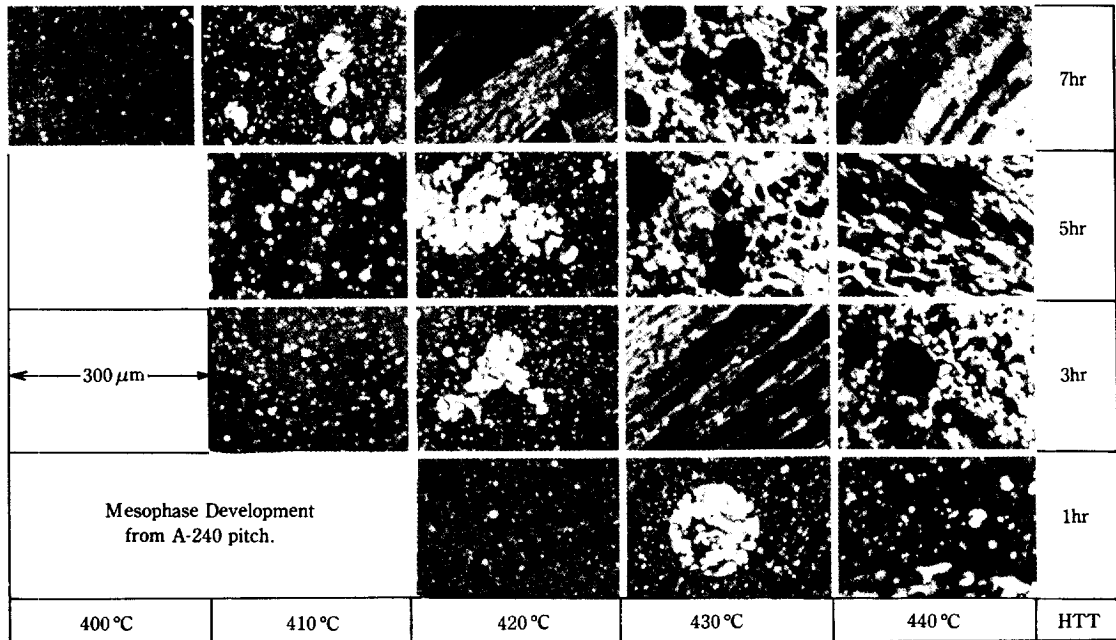


Fig. 7. Polarized photographs of mesophase development for A-240 pitch.

타내었다.

앞의 세가지 실험을 통하여 얻은 결과를 종합해 보면, 메조페이즈 구조에 미치는 주요 인자는 분자량 분포에 의하여 나타난 핏치의 반응성이며 이것은 핏치를 열처리 했을 때 유체흐름의 원인이 된다. 유체흐름은 벌크 메조페이즈의 형성 거동에 영향을 주어 메조페이즈의 구조를 결정짓게 하는 원인이 된다.

따라서 양질의 섬유상 구조를 갖는 메조페이즈를 제조하기 위해서는 용매 추출시 F.I. 성분이 많이 포함되어 있는 핏치 보다는 II단계 혹은 III단계 추출성분이 많이 포함된 원료 핏치를 사용하거나 이러한 분자량 분포를 갖도록 핏치를 개질하여 사용할 필요성이 있다고 하겠다. 또한 메조페이즈 제조는 경제성을 고려하여 되도록 낮은 온도에서 장 시간 열처리 하는 것이 바람직할 것으로 판단되어 진다.

#### 4. 결 론

핏치의 용매 추출 실험과 메조페이즈의 형성 거동 및 구조 관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용매 추출 실험에서 구한 분자량 분포에 의한 핏치의 반응성은 벌크 메조페이즈의 형성 거동 및 핏치의

구조에 많은 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

2. 벌크 메조페이즈의 형성 거동은 핏치의 반응성으로 기인된 유체흐름에 좌우되었고, 승온속도가 빠르고 처리온도가 높아질수록 유체흐름 효과에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

3. 반응성이 큰 K-220은 활발한 유체흐름의 영향을 받아 빠른 핵 성장을 진행하여 모자이크 구조에 가까운 벌크 메조페이즈를 형성한 반면, 반응성이 작은 A-240은 메조페이즈 구들의 합체 효과에 의해 섬유상 구조의 벌크 메조페이즈를 형성하였다.

#### REFERENCES

1. Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: "Chemistry and Physics of Carbon", Maccel Dekker, New York, NY, **4**, 243 (1968).
2. Hüttinger, K.J.: *J. Bitumen Teere Asphalte peche*, **6**, 1 (1973).
3. Honda, H., Kimura, H., Sanada, H., Sugawara, S., and Furuta, T.: *Carbon*, **8**, 181 (1970).
4. Singer, L.S. and Lewis, R.T.: Abstracts 11th Biennial Carbon Conference on Carbon, Gatlinburg, Tenn., **G27**, 207 (1973).
5. Ragan, S. and Marsh, H.: *J. Mat. Sci.*, **18**, 3712 (1983).
6. Marsh, H.: Abstracts 4th Carbon Conference,

- London, 2 (1976).
7. Zimmer, J.E. and White, J.L.: *Adv. Liq. Cry.*, **5**, 157 (1982).
  8. White, J.L. and Buechler, M.: Abstracts Carbon '84 Conference, Beaudeux, 344 (1984).
  9. Hoover, D.W., Davis, A., and Perrota, A.J.: Abstracts of 14th Biennial American Conference on Carbon, 346 (1979).
  10. Buechler, M., Ng, C.B., Weinberg, V.L., and White, J.L.: Abstracts of 14 Biennial American Conference on Carbon, 346 (1979).
  11. Cranmer, J.R., Plotzker, I.G., Peebles, L.H., and Uhlmann, D.R.: *Carbon*, **21**(3), 207 (1983).
  12. Kim, H. and Rhee, B.S.: *Hwahak Konghak*, **26**(2), 178 (1988).
  13. Fitzer, E., Holly, C., Liu, L., and Trendenberg, T.: Abstracts 16th Biennial Conference on Carbon, San Diego, CA, 38 (1983).
  14. Mochida, I., Maeda, K., and Takeshita, K.: *Carbon*, **16**, 459 (1978).
  15. Kim, H.: Ph. D. Dissertation, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea (1987).