

열중량분석을 이용한 PVC 피치의 산화 안정화에 관한 연구

하현승 · 이승구* · 김정일** · 주혁중**

국방과학연구소

*충남대학교 섬유공학과

**충남대학교 고분자공학과

Study on the Oxidative Stabilization of PVC Pitch by Thermogravimetric Analysis

H. S. Ha, S. G. Lee*, J. I. Kim** and H. J. Joo**

Agency for Defense Development

* Dept. of Textile Eng., Chung Nam national University, Taejon 305-764

** Dept. of polymer Sci. & Eng., Chung Nam national university, Taejon 305-764

(1997년 5월 29일 받음, 1997년 7월 16일 최종수정본 받음)

초 록 PVC 피치의 제조 조건에 따른 물성 변화 및 산화 안정화에 영향을 미치는 공정 변수를 연구하기 위하여 열중량 분석을 하였다. 산소 분위기를 사용하여 안정화온도, 승온속도 및 가스의 유량을 변화시켜 조사하였다. 안정화 온도가 높아짐에 따라 무게증가를 나타내는 시간구간이 짧아지고 결합되는 산소의 양은 감소하는 경향을 나타내며, 290°C 정도로 안정화 온도가 높은 경우에는 결합되는 산소의 양이 최대점에 도달한 후 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 승온속도가 빨라짐에 따라 결합되는 산소의 양은 감소하는 경향을 나타내었으나, 가스의 유량은 본 연구에서 설정한 범위 내에서는 영향이 관찰되지 않았다. 피치 입자 직경이 커짐에 따라 최대 무게증가 값은 감소하고 최대 무게증가를 나타내는 온도는 증가함을 알았다. 그리고, 안정화에 의한 무게증가가 클수록 PVC 피치의 탄소수율은 감소하는 경향이 나타났다.

Abstract The pitches were prepared from poly(vinylchloride) [PVC] using the various conditions. The change of physical properties and the effect of oxidative stabilization of the resulting pitch were studied by thermogravimetric analysis. The oxidation temperature, heating rate, gas flow rate and particle diameter were changed under the oxygen atmosphere. The obtained results were as follows: As the oxidation temperature was increased, a short period of weight gain and a lower value for the maximum weight gain were observed. At the relatively high oxidation temperature of 290°C, the weight change curve indicated that the weight gain reached a maximum value and then weight slowly decreased. The maximum weight gain value increased as the heating rate was reduced, but the flow rate of oxygen gas within the investigated region had no effect on the weight gain of the PVC pitch. As the particle diameter of pitch powder was increased, the maximum value of weight gain decreased and the temperature which showed the maximum weight gain increased. The greater the weight gain by oxidative stabilization of the PVC pitch, the smaller the carbon yield of that pitch.

1. 서 론

피치(Pitches)는 고온에서 열분해시켰을 때 잔류 탄소량이 많을 뿐만 아니라, 흑연구조를 만들기 쉽기 때문에 탄소섬유나 탄소섬유강화 탄소복합재료(carbon fiber reinforced carbon composites) 즉, 탄소/탄소(Carbon/Carbon)복합재료의 제조시 매트릭스 물질의 원료로 매우 각광을 받고 있는 물질이다.

또한, 피치로부터 만들어진 탄소는 특정 조건에서 등방성 탄소(isotropic carbon)에서 이방성탄소(anisotropic carbon)으로 전환될 수 있다는 사실¹⁾로부터 미세구조를 조절할 수 있다는 장점이 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 피치는 열가소성 물질이기 때문에 탄화시 발생되는 분해 생성물들의 휘발로 인하여 부풀음 현상이 발생할 뿐만아니라 탄화시 치수안정성(dimensional stability)

를 유지하기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점은 탄소/탄소 복합재료의 제조에서 뿐만 아니라 특히, 탄소섬유의 제조에서 가장 중요한 문제가 되고 있다.

기계적 물성이 우수한 탄소섬유를 제조하기 위해서는 탄소섬유 제조시 원료피치를 용융 방사한 후 “불용화(infusibilization) 또는 열경화(thermosetting)단계”라고도 불리우는 산화안정화 처리를 통하여 열가소성인 피치를 열경화성으로 변화시켜서 탄화시 용융방사된 섬유는 치수 및 구조가 변하지 않게 해 주어야만 한다. 이러한 산화안정화 처리는 피치계 탄소섬유를 제조하는데 있어서 가장 시간이 많이 소요되는 단계이기 때문에 탄소섬유의 단가 및 생산성과 직접적인 연관이 있는 중요한 공정이다. 일반적으로 산화안정화 처리는 피치의 연화점보다 수십도 정도 낮은 온도(약 230~350°C)에서 수행하며, 분위기로는 공기, 오존, 산소 등을 사용한다²⁾.

White 등의 연구결과³⁾에 의하면, 석유계 핏치(petroleum pitch)를 사용하여 2차원(2-dimensional) 탄소/탄소 복합재를 제조할 경우, 탄화전에 산화안정화 처리를 함으로써 핏치의 부풀음 현상을 방지할 수 있었고, 탄소수율(carbon yield)도 증가시킬 수 있었다. 그래서, 핏치의 부풀음 현상을 방지하기 위하여 종래부터 사용되어 온 고압장비(high pressure autoclave)를 사용하지 않고서도 핏치를 사용한 탄소/탄소 복합재료의 제조 가능성을 제시하였다.

또한, Mochida 등⁴⁻⁵⁾은 PVC 핏치가 메조페이스 핏치(mesophase pitch)의 산화안정화를 촉진시키며, 메조페이스 핏치와 혼합하여도 메조페이스 핏치의 이방화율(anisotropic content)이 변하지 않는다는 연구 결과를 발표하였다.

따라서, 본 연구에서는 PVC 핏치의 제조조건에 따른 물성변화를 관찰하였고, 산화안정화 공정 변수들(안정화 온도, 승온속도, 분위기 가스의 유량, 입자의 크기)의 영향을 열중량분석을 통하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 PVC 핏치의 제조방법

본 연구에 사용된 PVC는 LG Chem.의 LS100으로 중합도(Degree of Polymerization: DP)가 1000이고, 비중이 1.4인 분말(입자크기: 45mesh에 100% 통과)형태의 것을 사용하였다.

PVC를 tube furnace에서 질소가스를 50ml/min로 주입시키면서 10℃/min의 승온속도로 표 1과 같은 조건으로 열처리하여 PVC 핏치를 제조하였다.

2.2 용해도(solubility) 측정

PVC 핏치의 용해도는 용매로 THF(Tetrahydrofuran)를 사용하여 Soxhlet 추출법에 의한 극한 용해도 측정법을 이용하였다. 측정하고자 하는 핏치를 먼저 분쇄하여 일정량을 24시간 동안 추출한 다음 추출 후의 남아있는 잔류물을 완전히 건조시킨 무게를 측정하여 용해도를 무게 백분율(wt%)로 표시하였다.

2.3 연화점(softening point) 측정

핏치의 연화점 측정은 ASTM-D3104에 의거하여 Mettler법으로 측정하였으며, 사용된 기기는 Mettler FP 80/83 model이었다. 측정시 승온속도는 2℃/min로 하였으며, 3개의 시료에 대한 평균값으로 연화점을 나타내었다.

2.4 원소분석(elemental analysis)

각 조건별로 제조된 핏치의 탄소와 수소 원자의 함량을 알기 위하여 원소분석을 하였으며, 이때 사용된 기기는 Carlo ERBA Instrument사의 EA1108 Elemental Analyzer였다.

2.5 탄소수율(carbon yield) 측정

탄소수율은 Dupont 951 Thermogravimetric analyzer를 사용하여 질소 분위기에서 10℃/min의 승온속도로 1000℃까지 가열시키면서 측정하였으며, 이때, 질소가스의 유량은 70cc/min이었다.

2.6 산화 안정화 실험

Table 1. Synthesis conditions of the PVC pitches.

열처리 온도(℃)	유지시간(min)	code
350	10	PVCP(350-10)
	120	PVCP(350-120)
410	10	PVCP(410-10)
	120	PVCP(410-120)
450	10	PVCP(450-10)
	120	PVCP(450-120)

핏치의 산화 안정화 실험은 탄소수율 측정과 동일한 기기를 사용하여 산소분위기에서 수행하였다. 일정온도에서 시간에 따른 산소에 의한 무게증가를 관찰한 실험에서는 승온속도를 20℃/min로 하였으며, 산소의 유량은 100ml/min로 하였다. 그리고, 승온속도에 따른 무게증가를 관찰한 실험에서는 최종 온도를 400℃로 하였으며, 산소의 유량은 100ml/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

PVC 핏치의 제조 및 물리적 특성

그림 1에 PVC를 5℃/min로 600℃까지 질소분위기에서 열처리할 때, 발생하는 무게변화 곡선을 나타내었다. 이 그림에서 보면, PVC는 350℃까지 1차 열분해를 한 후, 410℃ 이후에서 다시 2차 열분해를 하여 540℃에서 열분해가 끝나는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터, PVC 핏치의 제조온도를 350℃, 410℃와 450℃로 결정하였으며, 각 열처리 온도에서 유지시간의 효과를 보기 위하여 10분과 120분으로 유지시간을 선정하였다.

이들 조건으로 제조된 PVC 핏치의 수율, THF에 대한 용해도, 연화점, 탄소/수소의 원자비 및 탄소수율을 표 2에 나타내었다.

PVC를 350℃에서 10분간 처리하여 제조한 경우 불용, 불용의 단단한 고체덩어리가 얻어졌는데, 이것은 PVC가 열분해 과정에서 3차원적인 가교결합(crosslinking)이 형성되어 열경화성 물질로 되었기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다⁶⁾. 일반적으로 PVC를 열분해시키면 한 고분자 사슬내에 여러개의 이중결합을 갖는 polyene이 생성되는데, 이것은 매우 반응성이 높아서 고리화(cyclization), 가교반

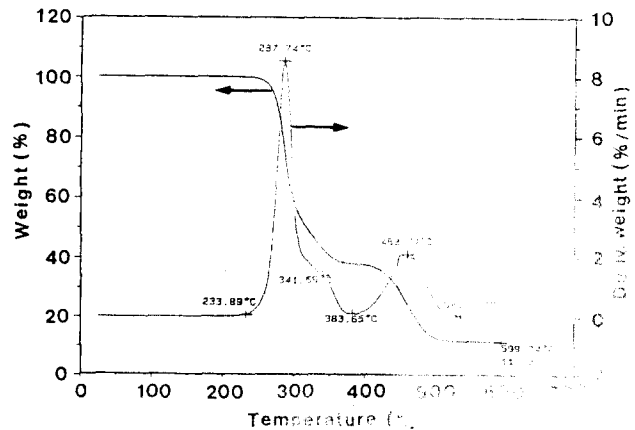


Fig. 1. TGA thermogram of the poly(vinyl chloride).

Table 2. Several physical characteristics of the PVC pitches.

code	Yield(%)	THF Solubility(%)	Softening Point(°C)	C/H atomic ratio(%)	Carbon Yield (%)
PVCP(350-10)	38.48	0	—	0.953	23.81
PVCP(350-120)	29.67	100	212	1.009	33.81
PVCP(410-10)	30.44	100	196	1.041	30.48
PVCP(410-120)	14.87	11.11	>300	1.681	83.57
PVCP(450-10)	19.24	61.1	265	1.374	59.43
PVCP(450-120)	13.32	0	>300	2.226	95.29

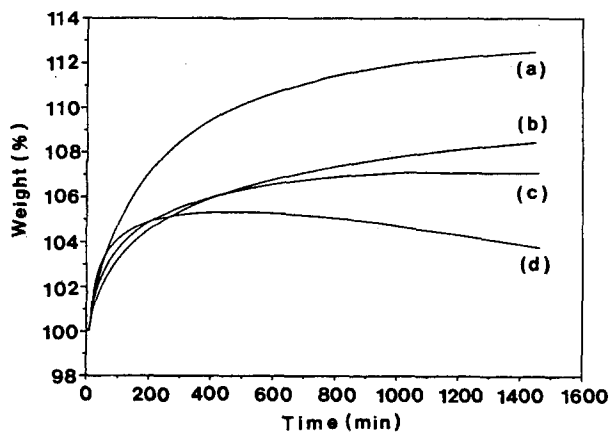


Fig. 2. The effects of oxidative stabilization temperatures on the weight change of the PVC pitch.
(a) 230°C (b) 250°C (c) 270°C (d) 290°C

응 등의 2차 반응을 발생시킨다.

2차 반응중에서 가장 중요시되는 가교반응은 열분해 도중에 고분자 사슬들 사이(interchain)에서의 탈염소화 반응과 polyene들의 분자 상호간 Diels-Alder 반응으로 인해 발생된다.

410°C에서 10분간 열처리한 핏치와 120분간 열처리한 핏치의 물성을 비교해보면, 다른 온도에서 열처리한 것에 비하여 유지시간에 따른 물성의 차이(특히, 탄소수율)가 크게 나타나고 있다. 또한, 410°C에서 등온(isothermal) 열 중량 분석을 해 본 결과, 다른 온도에서와는 달리 시간이 경과함에 따라 계속적인 중량감소 현상이 관찰 되었다. 이들 관찰 결과로부터, PVC의 열분해에 있어서 410°C에서 많은 변화가 발생하는 것으로 판단되며, 매우 중요한 온도임을 확인할 수 있었다.

그리고, PVCP(410-120)과 PVCP(450-120)의 연화점은 300°C가 넘기 때문에 본 연구에서 측정된 Mettler 법으로는 측정이 불가능하였다.

PVCP(450-120)의 경우, 원소분석 결과 탄소의 함량이 95% 정도이고, 탄소수율도 95% 이상인 점으로 미루어 이미 열분해 반응이 대부분 완료되어 탄소구조에 가깝게 되었기에 불용, 불용인 것으로 사료되었다.

표 2에서 제조된 PVC 핏치의 탄소/수소 원자비가 증가함에 따라 탄소수율도 증가함을 관찰할 수 있었는데, 이것은 다른 핏치(석유계 핏치 및 석탄계 핏치 등)에서도 나타나는 일반적인 경향과 일치한다⁷⁾.

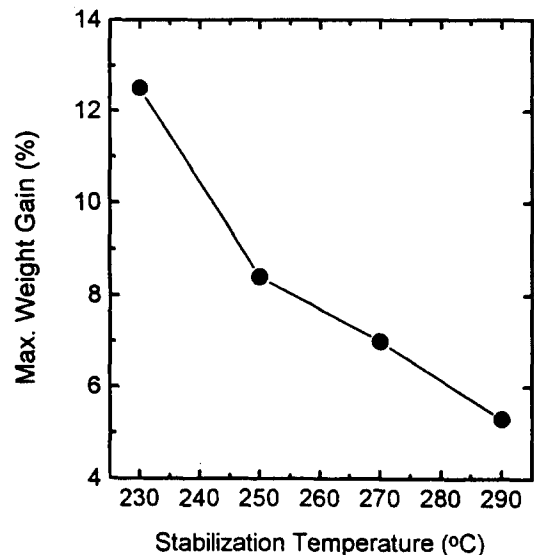


Fig. 3. The changes of maximum weight gain according to the oxidative stabilization temperature.

산화 안정화 온도의 영향

PVCP(410-120)을 사용하여 230°C, 250°C, 270°C 및 290°C에서 24시간 동안 산소 분위기에서 산화 안정화하였을 때 시간에 따른 핏치의 무게 변화를 그림 2에 나타내었다.

310°C에서의 안정화 경우 핏치에 불이 붙어서 완전히 연소되는 현상이 발생하였다. 이 점으로 미루어, 산소분위기에 PVC 핏치의 최고 안정화 온도는 310°C 이하로 판단되었다.

그림 2에서 보면, 안정화 초기에 빠른 무게증가가 발생하고 시간이 지남에 따라 그 속도가 느려지는 것을 관찰할 수 있었다.

또한, 안정화 온도가 높아짐에 따라 산소의 결합에 의한 무게가 증가되는 최대값이 감소할 뿐만 아니라 무게 감소 속도도 빠르게 발생함을 확인하였다. 특히, 안정화 온도가 290°C인 경우를 보면, 무게증가가 시간에 따라 계속 증가하여 일정시간(약 7시간) 경과 후에 최대 무게증가를 나타낸 후 다시 무게가 감소하는 현상이 관찰되었다. 270°C의 경우에서도 아주 작지만, 무게감소 현상이 관찰 되었다. 이와같이 안정화시 발생하는 무게감소는 주로 표면에서 발생하기 때문에⁸⁾ 탄소섬유의 제조에서와 같이 표면 결합이 매우 중요시 되는 분야에서는 안정화에 의한 무게감소가 일어나지 않도록 해야만 한다. 그러나, 250°C 이하의 온도에서

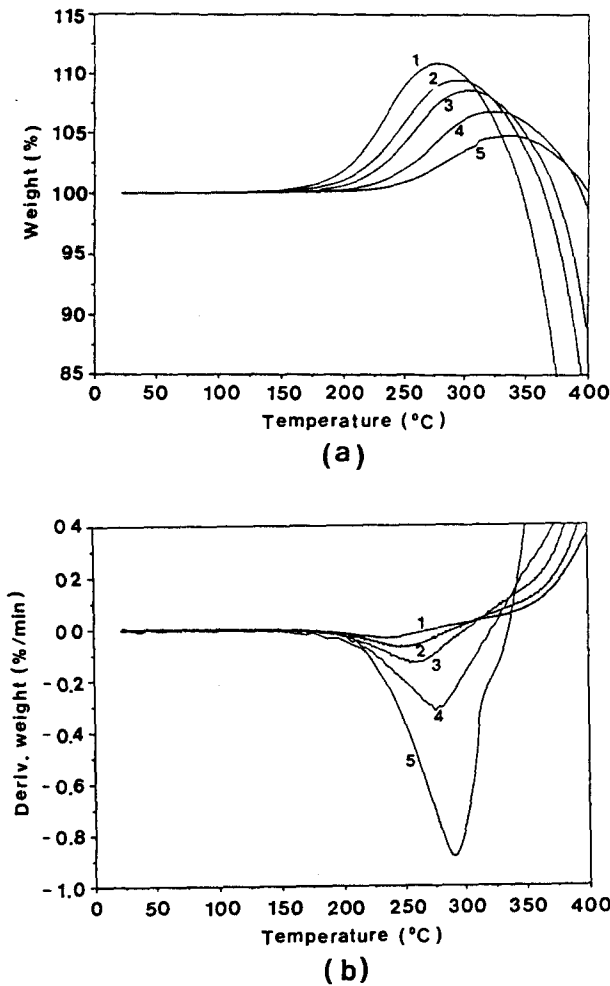


Fig. 4. The effects of heating rates on the weight change of PVC pitch. (a) weight change curve (b) rate of weight change curve (1) 0.2°C/min (2) 0.5°C/min (3) 1°C/min (4) 3°C/min (5) 5°C/min

는 24시간의 유지시간 동안에 시간에 따라 지속적인 무게 증가 현상만이 관찰되었다.

안정화시 무게증가 현상은 산소원자가 핏치 분자내에 존재하는 지방족 측쇄(aliphatic side chain)들과 결합하여 carboxyl, hydroxyl, carbonyl이나 quinone group들이 생성되기 때문에 나타나며, 무게감소 현상은 안정화 초기에 산소 원자의 결합으로 생성된 group들의 탈수소(dehydrogenation)반응이 발생하여 H₂, CO, CO₂, H₂O 및 CH₄와 같은 분해 생성물들을 방출해 내기 때문이다⁹⁾.

그림 3에 안정화 온도에 따른 최대 무게 증가 값의 변화를 나타내었다.

이 그림에서 보면, 안정화 온도가 높을수록 최대 무게증가는 감소함을 관찰할 수 있었는데, 이는 안정화 온도가 높을 경우 국부적으로 표면에서만 안정화가 심하게 발생하여 3차원적으로 가교결합된 표면 산화층이 형성되어 더 이상의 산소가 내부로 확산되어 들어가는 데 장애물로서 작용하기 때문에 최대무게 증가 값이 작게 나타난 것으로 판단되었다¹⁰⁾.

승온속도의 영향

산화 안정화에 승온속도가 미치는 영향을 알아보기 위하

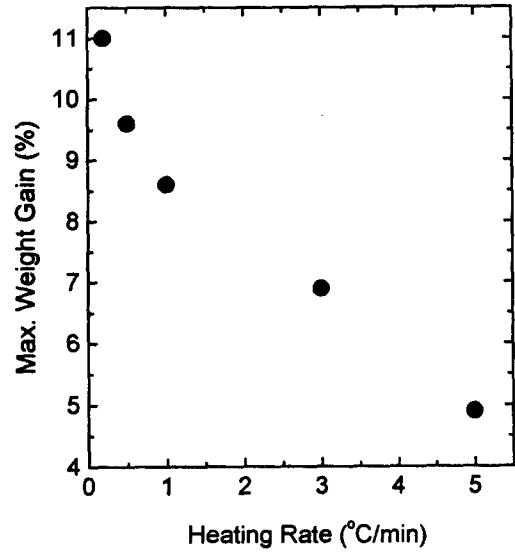


Fig. 5. The changes of maximum weight gain according to the heating rate.

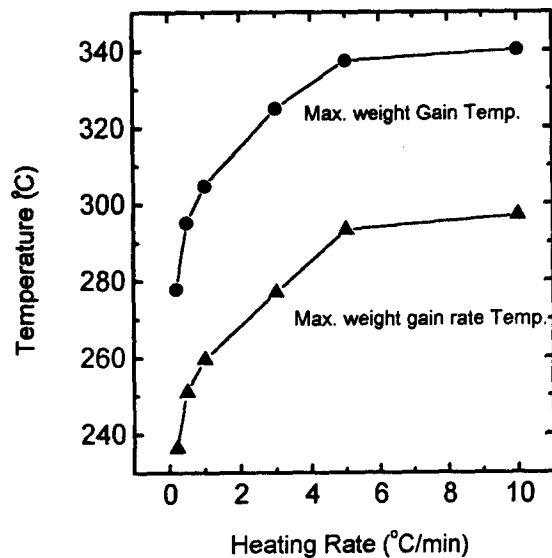


Fig. 6. The changes of the temperatures which show maximum weight gain and maximum rate of weight gain according to the heating rate.

여 400°C까지 0.2°C/min 에서 5°C/min까지 승온속도를 변화시켜, 온도에 따른 핏치의 무게변화와 무게변화 속도(%/min)를 측정하여 그 결과를 그림 4-(a)와 (b)에 각각 나타내었다.

이 그림에서 보면, 승온속도가 빨라짐에 따라 무게증가 속도도 빨라질 뿐만 아니라 무게 감소속도도 빨라짐을 관찰할 수 있었고, 최대 무게증가 값은 감소함을 확인할 수 있었다.

그리고, 무게 증가가 나타나기 시작하는 온도는 승온속도가 느릴수록 낮은 온도에서 발생함을 알 수 있었는데, 이것은 승온속도가 느릴수록 일정온도에서의 노출되는 시간이 길어져서 낮은 온도에서도 산소가 확산되어 들어갈 가능성이 많기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다.

승온속도에 따른 최대 무게증가 값의 변화를 그림 5에 나

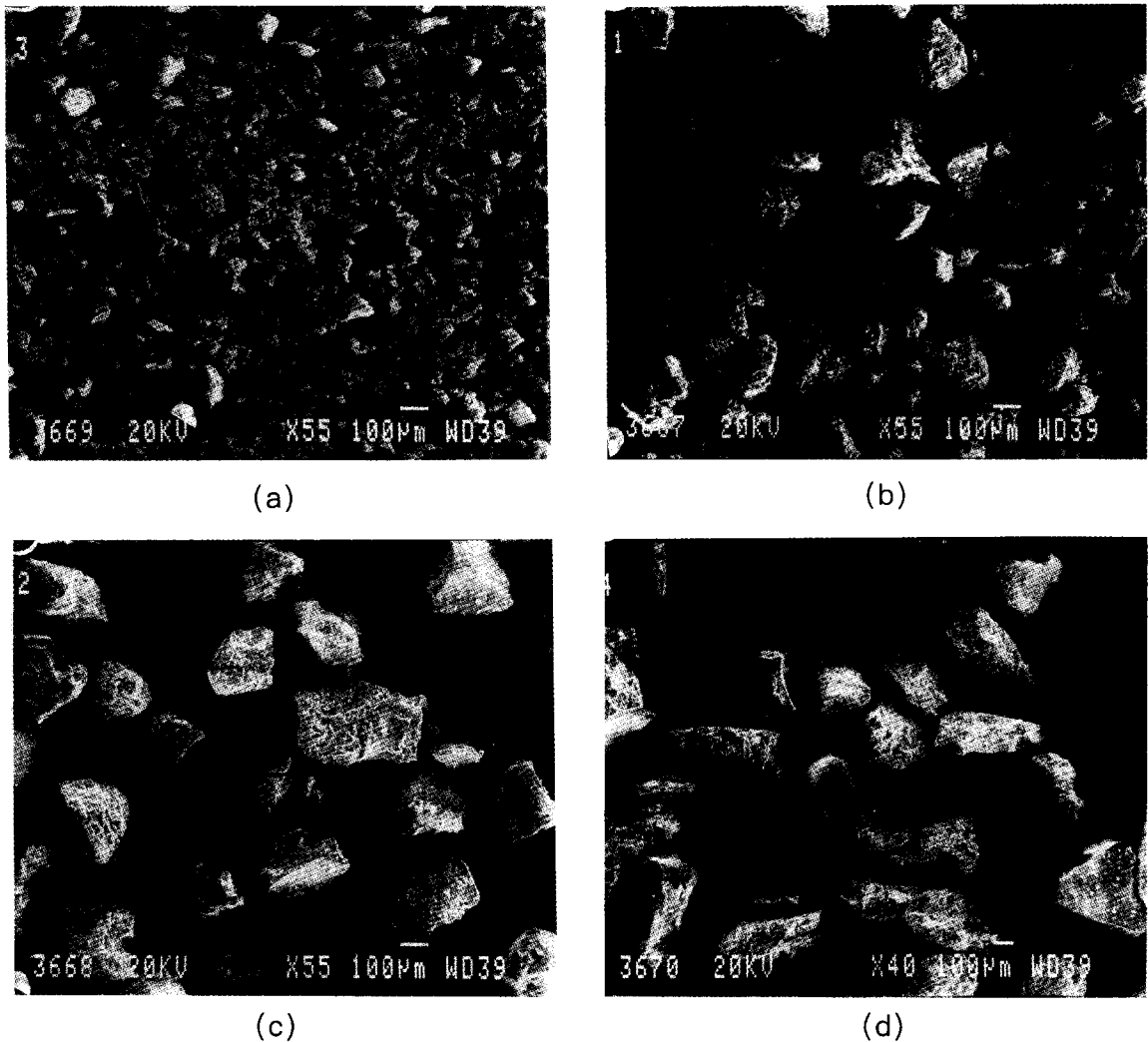


Fig. 7. S.E.M. photographs of the PVC pitch powder used in the study of particle size effect on the oxidative stabilization. (a) 41.2 μ m (b) 103.6 μ m (c) 235.0 μ m (d) 440.9 μ m

타내었다.

이 그림에서 보면, 승온속도 1 $^{\circ}$ C/min를 경계로 하여 이 보다 느린 경우에는 승온속도의 변화에 따라 무게증가 값의 변화가 심하게 발생함을 알 수 있으며, 빠른 경우에는 무게증가 값의 변화가 작아지는 경향이 나타났다. 그리고, PVC 핏치의 산화 안정화에 의한 최대 무게증가 값은 11% 정도임을 확인하였다.

그림 6에는 승온속도에 따라 최대 무게증가 값을 나타내는 온도와 최대 무게증가 속도를 나타내는 온도의 변화를 나타내었다.

승온속도가 느린 경우에는 최대 무게증가 값을 나타내는 온도와 최대 무게증가 속도를 나타내는 온도는 빠르게 증가하다가 점차로 그 변화가 작아져서 5 $^{\circ}$ C/min 이후부터는 거의 일정하게 유지되는 점이 관찰되었다.

산소 유량의 영향

산소 가스의 유량을 10ml/min에서 100ml/min까지 변화시켜 열중량 분석을 한 결과, 표 3과 같은 결과를 얻었다.

표 3에서 보면, 산소의 유량을 10ml/min에서 100ml/min까지 변화시킬 때, 최대 무게증가 값과 최대 무게 증가

Table 3. The effect of oxygen flow rate on the stabilization.

Flow rate (ml/min)	Max. weight gain (%)	Temp. at Max. weight gain ($^{\circ}$ C)
10	5	340
50	4.8	340
100	5	340

가 일어나는 온도가 거의 변화없이 일정한 것으로 나타난 점으로 미루어, 본 연구에서 설정한 유량 범위에서는 유량의 영향은 없는 것으로 나타났다.

입자크기의 영향

산화안정화 공정은 표면을 통하여 산소가 확산되어 들어가서 산소원자의 결합 및 탈수소반응에 의해서 가교결합을 형성시키기 때문에 핏치의 표면적에 따라 산소가 확산되어 들어간 양이나 속도 등이 달라지게 되며, 입자가 커짐에 따라서도 입자 내부로 산소가 확산되어 들어가기 어렵게 되기 때문에 두께 방향으로의 산소 농도 구배가 발생하는 것으로 알려져 있다.

Table 4. The effect of the particle diameter on the stabilization.

Particle size(μm)	Max. weight gain (%)	Temp. at Max. weight gain (°C)
41.2	10.2	323
103.6	7.6	330
235.0	5.6	335
440.9	3.8	337

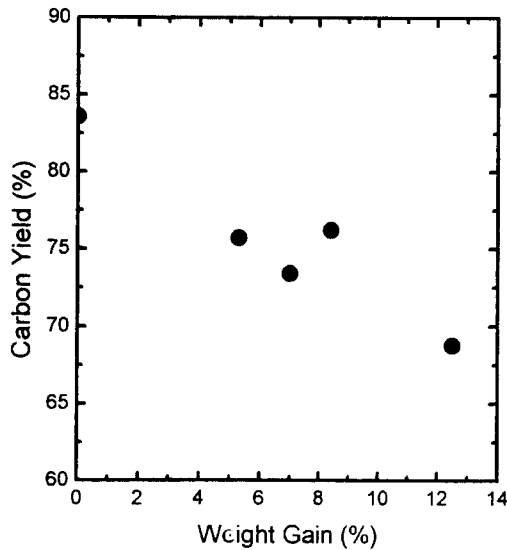


Fig. 8. The changes of the carbon yield according to the degree of the weight gain

본 연구에서는 핏치분말을 그림 7과 같이 입자의 직경별로 나누어 주사전자 현미경(SEM)과 입자크기 분석기(Fritsch particle sizer analysette 22, GmbH)로 입자의 평균 직경을 측정하여, 입자의 직경에 따른 핏치의 무게 증가 변화를 측정하여 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4를 보면, 핏치분말 입자의 직경이 커짐에 따라 최대 무게증가 값이 감소하는 경향이 있으며, 최대 무게증가 값을 나타내는 온도는 다소 증가되는 현상이 관찰되었다.

이것은 핏치의 표면적이 증가할수록 표면을 통하여 확산되어 들어가는 산소의 양이 많아지기 때문에 나타난 현상으로 설명할 수 있다.

무게증가에 따른 탄소수율의 변화

안정화 공정을 통한 PVC 핏치의 무게증가에 따른 탄소수율의 변화를 그림 8에 나타내었다.

이 그림에서 보면, 무게증가가 클수록 탄소수율이 감소하는 경향이 나타났는데, 이것은 안정화시 산소와의 결합을 통하여 생성된 group들이 열분해 과정에서 탄소를 함유한 분해 생성물(CO, CO₂, CH₄)들을 방출하기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다. 이와같이 핏치를 안정화시키면, 핏치분자들 사이에 가교결합의 생성으로 인하여 탄화시 치수안정성이 좋아지는 반면, 탄소수율은 감소하므로, 최적의 안정화 조건을 결정하기 위해서는 이 두 측면을 고려하여야 한다.

4. 결 론

열중량 분석법으로 PVC 핏치의 산화 안정성에 영향을 미치는 공정 변수들의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결과들을 얻었다.

가. 안정화 온도가 높아짐에 따라 산소의 결합으로 인한 무게가 증가되는 시간이 짧아짐을 관찰할 수 있었고, 무게 증가의 최대값도 감소할 뿐만 아니라 무게 감소 속도도 빠르게 발생함을 확인할 수 있었다. 특히, 안정화 온도가 높은 경우(290°C), 시간에 따라 무게증가가 계속 증가하여 최대 무게증가 값을 나타낸 후 다시 무게가 감소하는 현상이 나타남을 확인하였다.

나. 승온속도가 빨라짐에 따라 무게증가 속도도 빨라질 뿐만 아니라 무게 감소속도도 빨라짐을 확인하였고, 최대 무게증가 값은 감소함을 알았다.

다. 핏치 분말의 입자의 직경이 커짐에 따라 최대 무게증가 값이 감소하는 경향이 있으며, 최대 무게증가를 나타내는 온도는 다소 증가함을 확인하였다.

라. 안정화시 산소에 의한 무게증가가 클수록 핏치의 탄소수율은 감소하는 경향이 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. E. Fitzer, "The future of carbon/carbon composites", Carbon, 25, 163 (1987)
2. Shin-song Lin, "Oxidative stabilization in production of pitch based carbon fiber" SAMPE J., 27(1), 9 (1991)
3. J. L. White, and P. M. Sheaffer, "Pitch based processing of carbon/carbon composites", Carbon, 27, 607 (1989)
4. Isao Mochida, Hirochi Toshima, Yozo Korai, and Tadayuki Matsumoto, "Blending mesophase pitch to improve its properties as a precursor for carbon fiber", J. Mater. Sci., 23, 670 (1988)
5. Isao Mochida, Hirochi Toshima, Yozo Korai, and Tadayuki Matsumoto, "A microscopic study on the oxidative stabilization of a coal-tar-based mesophase pitch and its blends with PVC pitch", J. Mater. Sci., 24, 2191 (1989)
6. Tibor Kelen, "Polymer degradation" p85, van nostrand reinhold company, New York (1983)
7. E.Fitzer, K.Mueller, W.Schaefer "Chemistry and Physics of carbon" Vol.7. "The chemisrty of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon", Philip L. Walker, Jr. & Peter A. Thrower, Marcel dekker Inc., New York (1971)
8. Seong-ho Yoon, Yozo Korai, and Isao Mochida, "Assesment and optimization of the stabilization process of mesophase pitch fibers by thermal analyses" Carbon, 32, 281 (1994)
9. J. Gerard Lavine, "Chemical reactions in the stabilization of mesophase pitch-based carbon fiber", Carbon, 30, 351 (1992)
10. Shin-song Lin, "The stabilization step in the fabrication of pitch-based carbon fiber", AD-A225431 (1990)