

PVC 피치의 안정화 반응기구에 관한 연구

하헌승 · 육종일 · 이승구* · 오인석** · 김정일** · 주혁중**

국방과학연구소

*충남대학교 섬유공학과

**충남대학교 고분자공학과

Study on the Reaction Schemes of the Oxidative Stabilization of PVC Pitch

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

Agency for Defense Development, Taejon 305-600

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

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

(1997년 7월 30일 받음, 1997년 9월 10일 최종수정본 받음)

초 록 PVC 피치를 산소분위기에서 안정화시킬때 발생하는 화학반응 기구를 열중량 분석 및 FT-IR을 이용하여 규명하였다. PVC 피치를 안정화시킬 때 초기에 가속화현상이 일어나서 피치내에 반응성이 강한 메틸기(-CH₃)나 메틸렌기(-CH₂-) 등이 산소와 반응하여 카보닐기(C=O)를 생성하면서 급격한 무게증가 현상이 발생하였다. 이때의 생성물들은 알데히드(aldehyde), 케톤(ketone), 알코올(alcohol)이며, 물(H₂O)이 부산물로 발생된다. 이 가속화 현상에 의해 피치내의 메틸기와 메틸렌기는 안정화 초기단계에서 대부분 산화되어 없어졌다. 안정화시간이 길어짐에따라 생성된 알데히드나 일차 알코올의 산화가 발생하여 카르복실산(carboxylic acid)을 생성하고, 에테르 결합도 생성되었다. 이때에도 무게증가 현상이 발생하지만, 초기의 급격한 무게증가와와는 달리 그 증가속도가 느리고, 시간이 경과함에 따라 증가속도는 더욱 느려졌다. 그리고, 안정화온도가 높고 안정화시간이 긴 경우에는, 카르복실산들의 탈수반응으로 인한 방향족 무수화물(aromatic anhydride)이 생성되었다. 290℃에서 24시간 안정화시킨 경우, 무게감소가 발생했는데, 이것은 카르복실산의 탈카르복실화(decarboxylation)반응에 의해 CO₂가 발생되었기 때문이다. 그리고, 안정화 온도가 높을수록 안정화에 의한 무게증가의 최대값과 방향족 무수화물이 발생하는 무게증가 값이 작아지고, 안정화 초기 단계에서 나타나는 가속화 현상의 구간도 짧아졌다.

Abstract The reaction schemes of the oxidative stabilization of the PVC pitch were investigated by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectrometer(FT-IR). Because of the autoacceleration effect, the rapid weight gain was observed in the initial stage of stabilization. This weight gain was due to the change of reactive methyl and methylene group into the carbonyl group. The main products in this initial stage of stabilization are aldehyde, ketone, alcohol and water as by-product. As stabilization progresses, ether and carboxylic acid were produced by the oxidation of aldehyde and primary alcohol. The rate of weight gain of this later stage is smaller than that of initial stage. Aromatic anhydride was produced by the dehydration of carboxylic acids in case of high stabilization temperature and long stabilization time.

When stabilization was performed at 290℃ for 24hrs, the weight loss was observed because of the CO₂ evolution which is the result of decarboxylation of carboxylic acid. The higher the stabilization temperature, the lower the maximum value of weight gain and the weight gain showing the formation of aromatic anhydride. The period of the autoacceleration was decreased, also.

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, 피치로 부터 만들어진 탄소는 특정 조건에서 등방성 탄소(isotropic carbon)에서 이방성 탄소(anisotropic

carbon)로 전환될 수 있다는 사실¹⁾로부터 미세구조를 조절할 수 있는 장점이 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 피치는 열가소성 물질이기 때문에 탄화시 발생하는 분해 생성물들의 휘발로 인하여 부풀음현상이 발생될 뿐만아니라 탄화시 치수안정성(dimensional stability)을 유지하기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점은 탄소/탄소 복합재료의 제조에서 뿐만아니라 특히, 탄소섬유의 제조에서 가장 중요한 문제가 되고 있다. 기계적 물성이 우수한 탄소섬유를 제조하기 위해서는 탄소섬유 제조시 원료피치를 용융방사한 후 “불용화(infusibilization) 또는 열경화

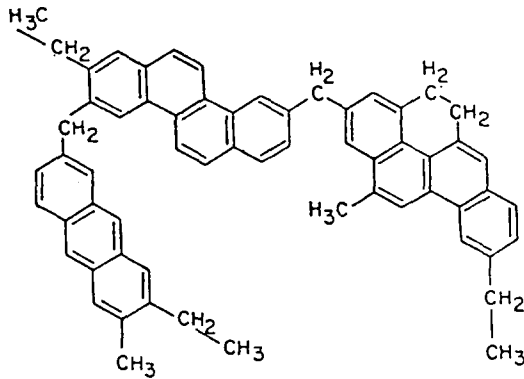


Fig. 1. Suggested formula for PVC pitch.

(thermosetting) 단계"라고도 불리우는 안정화처리를 통하여 열가소성인 피치를 열경화성으로 변화시켜서 탄화시 응용 방사된 섬유와 치수 및 구조가 변하지 않게 해주어야만 한다. 이러한 안정화 처리는 피치계 탄소섬유를 제조하는데 있어서 가장 시간이 많이 소요되는 단계이기 때문에 탄소섬유의 단가 및 생산성과 직접적인 연관이 있는 중요한 공정이다. 일반적으로 안정화 처리는 피치의 연화점보다 수십도 정도 낮은 온도(약 230~350°C)에서 수행하며, 분위기로는 공기, 오존, 산소 등을 사용한다²⁾. 이런 안정화공정에 대하여서는 많은 연구가 수행되었지만, 안정화동안에 발생하는 화학반응과 그에 따른 관능기(functional group)의 종류에 대한 개략적인 결과만이 일부 제시되어 있을 뿐이고, 안정화시 실제 일어나는 화학반응 기구에 대하여서는 아직까지 정확하게 밝혀지지 않았다^{3~11)}.

안정화 동안에 흡착된 산소와의 반응은 먼저 지방족 측쇄(aliphatic side chain)에서 일어나 산소와 결합된 다양한 화합물을 생성시킨 다음, 탈수소반응 및 방향족 링의 축합반응과 가교결합(cross-link)이 발생하는 것으로 알려져 있으며^{12~13)}, H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄ 같은 가스성분들이 안정화동안 발생된다는 보고도 있다¹⁴⁾. 그리고, 안정화속도에 관한 연구는 주로 열중량분석에 의하여 수행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 석탄계(coal tar-based)나 석유계(petroleum-based) 피치에 비하여 안정화가 잘 되고, 탄소와 수소가외의 다른 원소 및 무기질의 불순물들이 포함되어 있지않은 폴리염화비닐[poly(vinyl chloride), PVC]계 피치를 사용하여 열중량 분석과 FT-IR을 이용하여, PVC 피치의 안정화시 발생하는 화학반응 기구를 보다 자세히 규명하고자 하였다. PVC 피치의 분자구조는 아직까지는 정확하게 밝혀지지 않았지만, 그림 1과 같은 다환축합방향족구조를 갖는 것으로 제시되었다¹⁵⁾. 여기에서 보면, 산소에 의해 쉽게 공격을 받을 수 있는 메틸(-CH₃)기와 메틸렌(-CH₂-)기가 많이 존재하며, 메틸기보다는 메틸렌기가 생성된 라디칼의 공명(resonance) 구조에 의해 안정화될 수 있기 때문에 반응성이 더 크다.

그리고, 안정화 반응기구는 산화성 분위기에서 고분자의 분해(oxidative degradation)를 설명해 주는 기본산화기구[basic autoxidation scheme(BAS)]¹⁶⁾을 근거로하여

규명을 시도하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 PVC는 LG 화학의 LS100으로 중합도(Degree of Polymerization: DP)가 1000이고, 비중이 1.4인 분말(입자크기: 45 mesh에 100% 통과)형태를 사용하여 피치를 제조하였다.

PVC 분말을 tube형 열처리로서 질소가스를 50ml/min로 주입시키면서 10°C/min의 승온속도로 410°C에 도달후 120분동안 열처리하여 PVC 피치를 제조하였다. 제조된 피치의 용해도(solubility)는 THF(tetrahydrofuran)를 용매로 Soxhlet 추출법을 사용하여 24시간동안 추출한 다음, 용해되지않고 남아있는 부분의 건조무게를 측정하여 무게 백분율로 용해도를 나타내었다. 연화점(softening point)은 ASTM-D3104에 의거하여 Mettler법으로 측정하였으며, 이때 사용된 기기는 Mettler FP 80/83 model 이었고, 측정시 승온속도는 2°C/min로 하였다. 원소분석은 Carlo Erba Instrument사의 EA1108 Elemental Analyzer를 이용하여 탄소, 수소, 질소 원소의 함량을 측정하였다. 그리고, 탄소수율(carbon yield)은 Dupont 951 Thermogravimetric analyzer를 사용하여 질소 분위기에서 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 가열시켜 잔류물의 무게 백분율로 측정하였으며, 측정시 질소가스의 유량은 70ml/min 이었다.

피치의 안정화실험은 탄소수율 측정과 동일한 기기를 사용하여 산소분위기에서 수행하였다. 평균 입자의 지름이 40μm인 분말상의 피치를 사용하였으며, 산소유량은 50ml/min로 일정하게 유지시키고, 230, 250, 270, 290°C의 안정화 온도까지 20°C/min의 승온속도로 올린 다음, 일정시간 동안 유지시키면서 피치의 무게변화를 측정하였다.

안정화시킨 PVC 피치시료들에 대한 FT-IR 스펙트럼 측정은 KBr(potassium bromide) 정제(pellet)법으로 Bruker IFS 88 FT-IR장비를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 제조된 PVC 피치의 여러 물리적 특성을 표 1에 나타내었다.

안정화 온도에 따른 무게변화

PVC 피치를 230°C, 250°C, 270°C 및 290°C에서 24시간 동안 산소 분위기에서 안정화시켰을때, 시간에 따른 피치의 무게변화를 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서 보면, 안정화 초기에 급격한 무게증가가 나타나고, 시간이 지남에 따라 그 증가속도가 점점 느려지는 현상이 나타났다.

그리고, 안정화 온도가 높아짐에 따라 무게가 증가되는 최대값이 감소하는 경향이 나타났다. 이는 안정화 온도가 높을 경우 국부적으로 표면에서만 안정화가 심하게 발생하여 3차원적으로 가교결합된 표면 산화층이 형성되어 더 이상의 산소가 내부로 확산되어 들어가는 데 장애물로서 작용하기 때문으로 판단되었다¹⁷⁾.

Table 1. Several physical characteristics of the PVC pitches.

code	Yield(%)	THF Solubility(%)	Softening Point(°C)	C/H atomic ratio(%)	Carbon Yield (%)
PVCP(410-120)	14.87	11.11	>300	1.681	83.57

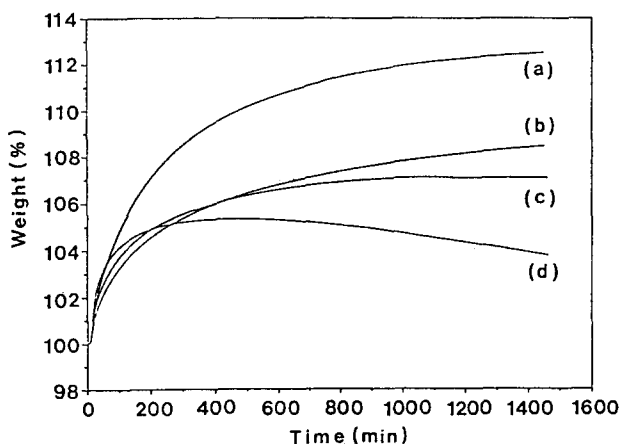


Fig. 2. TGA thermograms showing the effect of oxidative stabilization on the weight change of the PVC pitch. (a) 230°C (b) 250°C (c) 270°C (d) 290°C

특히, 안정화 온도가 290°C인 경우를 보면, 무게증가가 시간에 따라 계속 증가하여 최대값에 도달한 다음 무게가 감소하였다. 무게 감소현상은 안정화 초기에 산소원자의 결합으로 생성된 group들이 분해되어 H₂, CO, CO₂, H₂O 및 CH₄와 같은 휘발분들을 방출해 내기 때문에 발생된다³⁾.

적외선 스펙트럼의 변화

그림 3에 안정화시키지 않은 PVC 핏치와 230°C에서 6분간 안정화시켜 무게증가가 1%인 시료의 적외선 분광 스펙트럼을 나타내었다.

여기에서 보면, PVC 핏치의 경우, 3040 cm⁻¹에서의 방향족(aromatic) C-H 신축진동(stretching), 2915 cm⁻¹에서의 지방족(aliphatic) C-H 신축진동, 1600 cm⁻¹에서의 방향족 C=C 신축진동, 1440 cm⁻¹에서의 메틸렌기(-

CH₂-)의 C-H 면외 진동(out-of-plane bending), 그리고 870-750 cm⁻¹ 사이의 방향족 C-H 면외 진동에 의한 band가 나타났다.

230°C에서 6분간 안정화시켜 무게증가가 1%인 시료의 적외선 분광 스펙트럼에서는, 안정화시키지 않은 것에 비해 1700 cm⁻¹부근에서 카보닐(C=O)기에 의한 band가 새로 생성되었다. 그리고, 1440 cm⁻¹부근의 메틸렌기의 C-H 결합에 의한 band의 강도가 안정화시키지 않은 것에 비하여 감소되었다. 생성된 C=O band가 1700 cm⁻¹에서 발생된 점으로부터 생성물이 알데히드와 케톤으로 판단되었다. 일반적으로, 케톤의 경우에는 적외선 분광분석으로는 확인할 방법이 없고, 알데히드인 경우에는 알데히드기의 C-H band는 2900 cm⁻¹부근의 지방족 C-H band 바로 옆에서 발생하지만, 지방족 C-H band에 감추어지는 특성이 있다. 그림 3-(b)에서 2915 cm⁻¹부근의 C-H band를 자세히 살펴보면, 낮은 파수(wave number) 쪽으로 알데히드기의 C-H 결합으로 생각되는 band가 걸쳐있다.

그리고, 케톤은 매우 안정한 구조를 이루고 있기 때문에 더 이상 산화되기 어렵지만, 알데히드는 쉽게 산화되는 성질이 있어서 안정화시간을 길게하고, 안정화온도를 높였을 경우에 발생된 스펙트럼의 변화로부터 알데히드의 생성을 간접적으로 확인하였다.

따라서, 안정화 초기단계에서는 핏치내에 존재하는 지방족 C-H기가 C=O기로 전환되면서 무게 증가현상이 나타난 것이다.

그림 4에 230°C에서 75분과 24시간동안 안정화시켜서 무게증가가 5%와 12%인 시료의 적외선 분광 스펙트럼을 나타내었다.

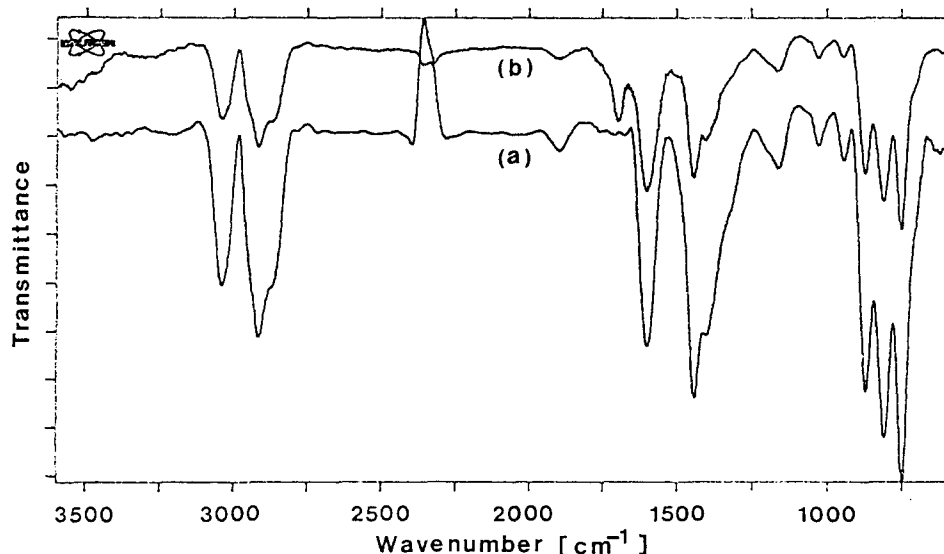


Fig. 3. FT-IR spectrums of the PVC pitch and its stabilized pitch. (a) PVC pitch (b) stabilized pitch (230°C, 6 min)

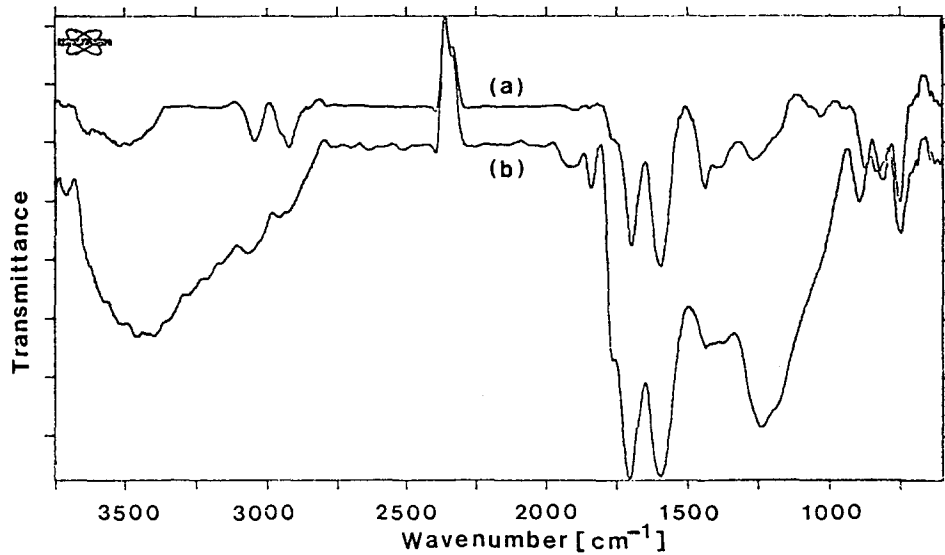


Fig. 4. FT-IR spectrums of the stabilized PVC pitch at 230°C. (a) stabilization time : 75 min (b) stabilization time : 24 hrs

그림 3과 4를 살펴보면, 안정화시간이 길어짐에 따라 3500 cm^{-1} 부근에서 수산기(hydroxyl group, -OH), 1700 cm^{-1} 부근의 카보닐(C=O)기, 그리고 1250 cm^{-1} 부근의 C-O결합에 의한 band가 생성되어 그 강도가 점차로 증가하였다.

75분간 안정화시켜 5%의 무게증가를 나타낸 시료의 경우, 1%의 무게증가인 경우와 비교해 볼 때, 3500 cm^{-1} 의 수산기와 1250 cm^{-1} 의 C-O결합이 새로이 생성되었다. 1250 cm^{-1} 의 C-O결합은 주로 에테르(ether) 결합에 의해 발생된다. 이로써, 무게증가가 1%인 시료에서는 생성되지 않았던 에테르 결합이 생성되었음을 알 수 있었다. 그리고, 3500 cm^{-1} 부근에서 수소결합을 하지않은 수산기 band는 안정화 시간이 길어짐에 따라 수소결합(hydrogen bond)을 형성하여 3300 cm^{-1} 부근으로 이동하며, 그 band의 폭이 넓어졌다.

이 수산기 band가 넓어져서 방향족 C-H band와 지방족 C-H band 영역까지 퍼져있는 점과 1240 cm^{-1} 부근의 C-O band의 존재로 부터, 카르복실산(carboxylic acid)이 생성된 것으로 판단되었다⁶⁾.

또한, 24시간 동안 안정화시킨 시료의 스펙트럼을 자세히 관찰해보면, 1840 cm^{-1} 부근에서의 band(무수 카르복실산(carboxylic anhydride)의 비대칭 C=O 신축진동)가 생성되었고, 1700 cm^{-1} 부근의 C=O band에 걸쳐있는 1770 cm^{-1} 에서의 band(무수 카르복실산의 대칭 C=O 신축진동), 1240 cm^{-1} 부근의 C-O band에 걸쳐있는 1100 cm^{-1} 에서의 band로 부터 방향족 무수화물(aromatic anhydride)이 생성된 것을 확인하였고, 900 cm^{-1} 부근의 C-O band로 부터, 5각환의 무수화물(aromatic 5-membered cyclic anhydride)도 생성된 것으로 판단되었다¹⁰⁾.

안정화온도가 250°C, 270°C와 290°C인 경우에도 230°C의 경우에서 나타난 같은 형태의 적외선 스펙트럼이 관

찰되었다.

표 2에 안정화온도에 따라 방향족 무수화물의 생성을 보여주는 무게증가 값을 나타내었다. 안정화온도가 높아짐에 따라 방향족 무수 카르복실산이 생성되는 무게증가 값이 작아졌다.

Table 2. Changes of the weight gain which shows the formation of aromatic anhydride according to the stabilization temperature.

Stabilization Temperature(°C)	Weight gain (wt%)
230	12
250	10
270	7
290	5.5

이상의 결과로 부터 안정화 초기에는 반응성이 큰 메틸기나 메틸렌기의 산화에 의해 알데히드와 케톤이 주로 생성되었고, 안정화가 진행됨에 따라 카르복실산과 에테르가 생성되었고, 방향족 무수 카르복실산이 생성되었다.

그림 5에는 290°C에서 70분, 410분, 그리고 24시간동안 안정화시켜서 무게증가가 각각 4%, 5.5%와 3.1%인 시료의 적외선 분광스펙트럼을 나타내었다.

그림 2-(d)를 보면, 안정화 시간이 410분 이후부터는 무게감소가 발생되었음에도 불구하고, 실제 적외선 스펙트럼의 band들은 큰 차이가 없었다. 다만, 24시간 안정화시킨 경우, 다른것들에 비해서 1600 cm^{-1} 부근의 방향족 C=C band의 강도가 감소하였다.

안정화 반응기구

산화성 분위기에서 고분자의 분해를 설명해 주는 기본산화기구(BAS)를 근거로 한 안정화초기의 반응기구를 그림 6에 나타내었다.

이 반응기구는 hydroperoxide를 경유하여 부산물로 H₂O

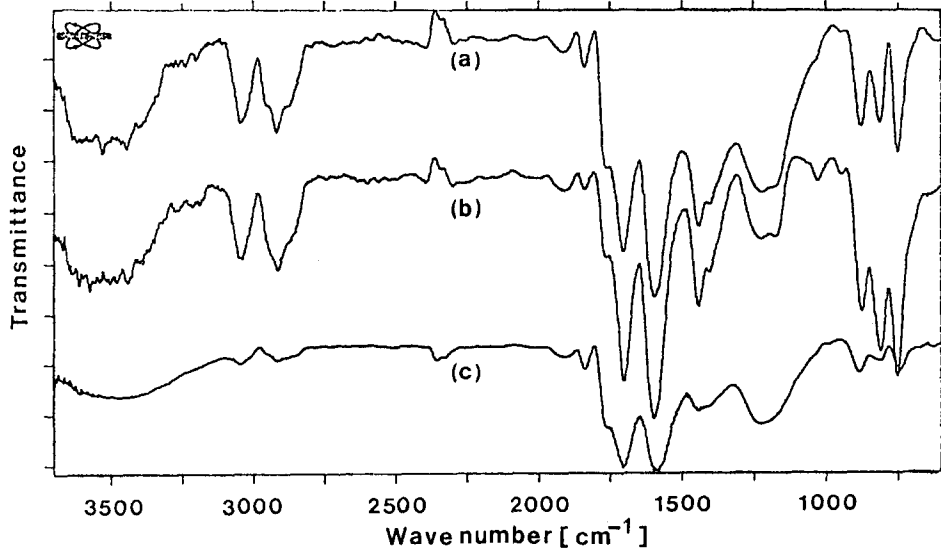
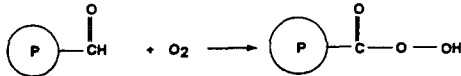
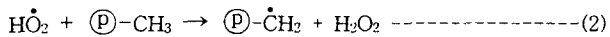
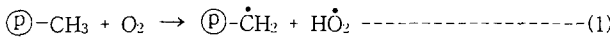
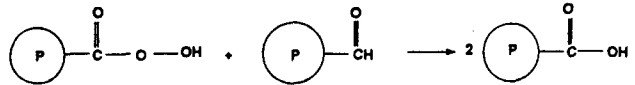
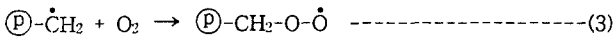


Fig. 5. FT-IR spectrums of the stabilized PVC pitch at 290°C. Stabilization Time: (a) 70 min, (b) 410 min, (c) 24 hrs

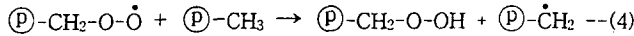
1. Initiation



2. Radical conversion (stabilization)



3. Chain propagation



4. Degenerate chain branching

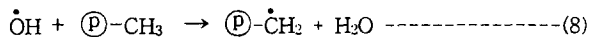
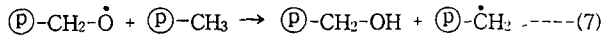
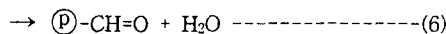
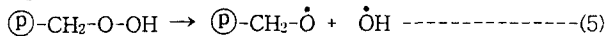


Fig. 6. The reaction schemes occurred in the initial stage of stabilization.

를 생성하는 기구로 2개의 수소원자가 없어지고, 1개의 산소원자가 결합하기 때문에 무게증가가 수반되는 반응기구이다. 이 그림에서 (5)의 degenerate chain branching에 의해 생성된 2개의 라디칼이 다시 안정화 개시반응을 일으키기 때문에 가속화현상이 발생하게 된다. 그림 1의 안정화 시간에 따른 PVC 핏치의 무게변화 곡선에서 보면, 안정화 초기에 급격한 무게증가 현상이 나타나는데, 이것은 바로 가속화현상이 발생하였기 때문에 나타난 것이다.

앞의 FT-IR 분석에서도 확인된 카르복실산의 생성반응을 그림 7에 나타내었다. 이것은 안정화 초기단계에서 생성된 알데히드의 산화에 의해 카르복실산이 생성되는 반응기구이다. 또한, 그림 6의 (7)번에서 생성된 1차 알코올도 산화되어 알데히드를 거쳐 카르복실산을 생성할 수도 있다.

Fig. 7. The reaction schemes showing the formation of carboxylic acid.

또한, Y. Korai 등은 방향족 링에 -CH₃기가 치환되면, 링의 α-위치에 있는 C-H결합을 활성화시켜서 aryl-aryl ether 결합도 생성시킨다는 연구결과를 발표하였다¹⁹⁾.

이와같이 카르복실산과 에테르 결합이 생성되는 반응기구에서는 산소가 결합되기 때문에 무게증가 현상이 나타나고, -CH₃나 -CH₂-결합의 감소는 발생하지 않는다.

그리고, 카르복실산으로부터 방향족 무수화물이 생성되는 반응을 그림 8에 나타내었다. 이 반응은 카르복실산 사이에 탈수반응이 일어나 무수화물이 생성되고, 부산물로 물이 발생하는 반응기구이다.

그리고, 그림 2-(d)를 보면, 290°C에서 410분 이후부터는 무게감소 현상이 나타나는데, 이것은 생성된 카르복실산으로부터 무수화물의 생성에 따른 물의 발생과 카르복실산의 탈카르복실화 반응(decarboxylation)에 의한 CO₂가 발생되기 때문이다. 이것은 anthracene 혼합물을 모델로한 산화 안정화 연구결과, 안정화온도가 높고, 안정화시간이 긴 경우에 CO와 CO₂가 생성되어서 무게가 감소한다는 Lavin의 연구결과³⁾와 carboxylated phenylene oxide 고분자의 탈카르복실화 반응을 연구한 결과, 200°C 이상에서 CO₂의 방출이 발생하고, 340°C에서 최대 방출을 보인다는 연구결과¹⁹⁾를 근거로 한 것이다.

적외선 스펙트럼 분석

앞의 FT-IR 스펙트럼(그림 3, 4, 5)에서 보면, 1600cm⁻¹

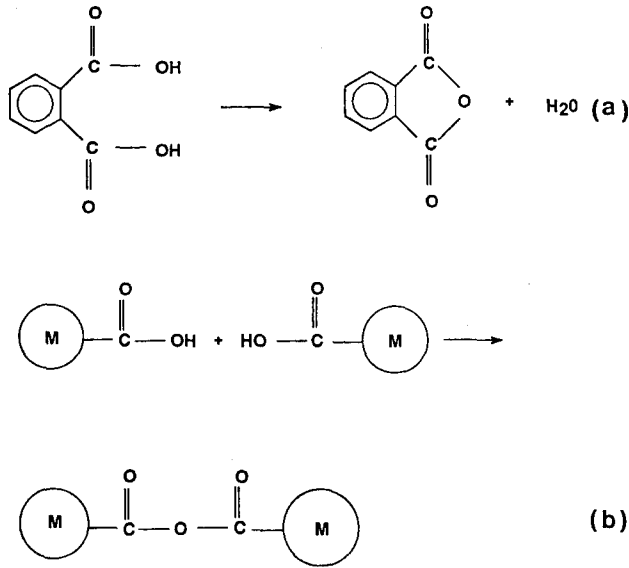


Fig. 8. The reaction schemes showing the aromatic anhydride. (a) 5-membered cyclic anhydride (b) non-cyclic anhydride

부근의 방향족 C=C band는 290°C에서 24시간 안정화시킨 것을 제외한 다른 안정화 조건에서는 안정화 조건에 무관하게 band의 위치와 강도가 변화가 없기 때문에, 이 band를 기준으로 선정하여 각 특성 band를 분석하였다. 다음과 같이 각 특성 band의 면적을 1600cm⁻¹ 부근의 방향족 C=C band의 면적으로 나누어주면, 그 특성 band의 상대적인 양의 변화를 파악할 수 있고, 각 시료마다 KBr 정제 제조시 발생하는 농도차이도 보정이 되는 장점이 있다⁸⁾.

$$\text{Ratio of peak area} = (\text{Peak area at interested wave number}) / (\text{Peak area at } 1600 \text{ cm}^{-1})$$

그림 9에 안정화온도가 230°C와 290°C인 시료의 안정화시간에 따른 C-O band, C=O band, -CH₂- band, 그리고 -CH₃ band의 상대적인 양의 변화를 나타내었다.

이 그림에서 I 영역은 안정화 초기단계로 가속화현상에 의해 피치내에 존재하는 반응성이 높은 -CH₃와 -CH₂-기가 급격히 사라지는 구간으로, 알데히드, 케톤 및 알코올이 주로 생성되고, 물이 부산물로 발생되면서 무게증가가 급격하게 발생된다. 이 영역에서는 피치내에서 반응할 수 있는 -CH₃와 -CH₂-기는 거의 없어지게 된다.

II 영역에서는 계속된 산소의 흡착으로 인하여 초기에 생성된 알데히드나 알코올이 산화되어 카르복실산으로 되기 때문에 C-O band와 C=O band의 상대적인 양은 계속해서 증가하는 현상을 나타내고, 물이 부산물로 발생된다. 이 영역에서도 무게증가가 나타나지만, I 영역에 비해서 그 증가속도는 느리고, 시간이 지남에 따라 더욱 느려진다. 또한, 안정화 시간이 더욱 길어지면 방향족 무수화물이 생성되면서 물을 부산물로 발생시키기 때문에 산소의 결합으로 인한 무게증가와 물의 방출에 의한 무게감소가 서로 상쇄되어 그림 2에서와 같이 무게변화가 거의 없는 것처럼 나타나게 된다.

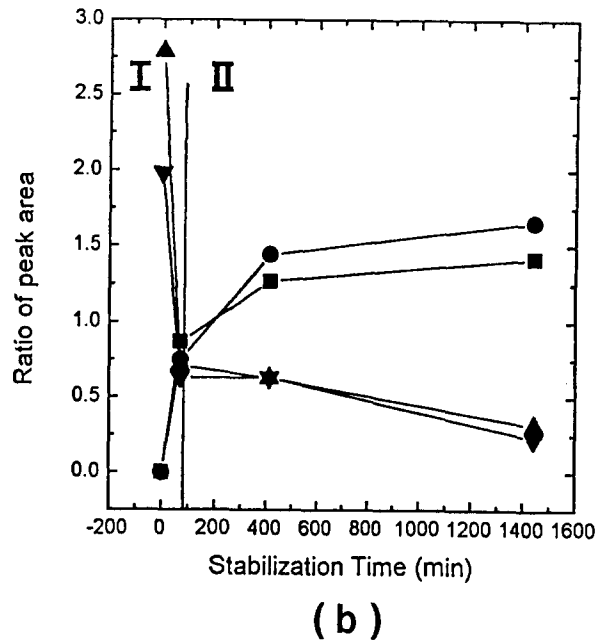
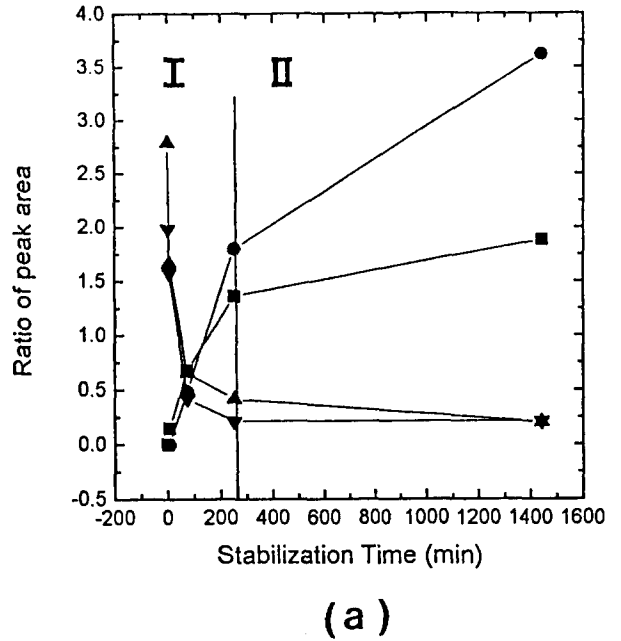


Fig. 9. The changes of relative peak ratio according to the stabilization time. (■: C=O band, ●: C-O band, ▲: -CH₂-band, ▼: -CH₃ band) (a) 230°C (b) 290°C

또한, 290°C의 경우 410분 이후 부터는 탈카르복실화 반응에 의해 무게가 감소했는데도 불구하고, C-O band와 C=O band가 다소 증가되는 현상이 나타났는데, 이것은 적외선 스펙트럼에서도 나타난 바와같이 290°C에서 24시간 동안의 격한 조건으로 안정화시킨 경우, 그 밖의 다른 안정화 조건의 스펙트럼에서 기준으로 선택한 1600 cm⁻¹의 C=C band의 강도가 약해졌기 때문에 상대적으로 이들 양이 오히려 증가되게 나타난 것이다.

안정화 온도가 가속화현상이 발생하는 시간(duration of autoacceleration)에 미치는 영향을 표 3에 나타내었다.

Table 3. The effect of stabilization temperature on the duration of autoacceleration

Stabilization Temperature(°C)	Duration of autoacceleration(min)
230	250
250	130
270	100
290	70

여기에서 가속화 기간은 그림 9에서 I 로 표시된 영역의 시간, 즉 메칠기나 메칠렌기가 급격하게 소모되는 시간으로 선정하였다.

안정화온도가 증가함에 따라 가속화현상이 발생하는 시간이 짧아졌다.

4. 결 론

PVC 핏치를 사용하여 열중량 분석과 FT-IR을 이용하여, PVC 핏치의 안정화시 발생하는 화학반응 기구를 연구한 결과, 다음과 같은 결과들을 얻었다.

1) 안정화 초기에서는 핏치내에 존재하는 지방족 C-H 기가 산소와 반응하여, 알데히드와 케톤을 주로 생성하면서 무게증가 현상이 발생하였는데, 이때 가속화현상이 발생하여 무게증가가 급격하게 발생하였고, 핏치내에 존재하는 반응성 메칠기와 메칠렌기는 대부분 없어졌다.

2) 안정화가 계속 진행됨에 따라, 초기에 생성된 알데히드와 알코올이 산화되어 카르복실산을 생성하면서 무게증가는 계속되었다. 그러나, 이때의 무게증가 현상은 안정화 초기에 비하여 그 속도가 느리고, 시간이 경과함에 따라 더욱 느려졌다.

3) 안정화 온도가 높고, 안정화 시간이 더욱 길어짐에 따라, 카르복실산들의 탈수반응으로 인해 방향족 무수화물이 생성되었다. 그리고, 안정화온도가 290°C에서 24시간 안정화시킨 경우에는 탈카르복실화 반응으로 CO₂가 발생하여 무게가 감소하는 현상을 초래하였다.

4) 안정화온도가 증가함에 따라서 최대 무게증가 값과 방향족 무수화물이 발생하는 무게증가 값이 작아지고, 가속화현상이 발생하는 구간도 짧아졌다.

참 고 문 헌

1. E. Fitzer, Carbon, **25**, 163-190 (1987)
2. Shin-song Lin, SAMPE J., **27**(1), 9-14 (1991)
3. J.G. Lavine, Carbon, **30**, 351 (1992)
4. J.L. White and P.M. Scheaffer, Carbon, **27**, 697 (1989)
5. I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, and T. Matsumoto, J. Mater. Sci., **24**, 2191 (1989)
6. I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, and T. Matsumoto, J. Mater. Sci., **23**, 670 (1988)
7. I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, and T. Matsumoto, J. Mater. Sci., **25**, 76 (1990)
8. S.H. Yoon, S.M. Oh, and Y.D. Park, J. Mater. Sci., **27**, 5199 (1992)
9. T. Matsumoto, and I. Mochida, Carbon, **30**, 1041 (1992)
10. C.Q. Yang, and J.R. Simms, Carbon, **31**, 451 (1993)
11. K. Yanagida, T. Sasaki, K. Tate, A. Sakanish, Y. Korai, and I. Mochida, Carbon, **31**, 577 (1993)
12. I. Mochida, A. Azuma, K. Korai and K. Kitatori, 15th Japan Carbon, **1A16**, 35 (1988)
13. Y. Korai, M. Nakamura, and I. Mochida, Carbon, **29**, 561 (1991)
14. T. Suzuki, 16th Japan Carbon, **1A08**, 18 (1989)
15. E. Fitzer, K. Mueller, and W. Shaefer, "Chemistry and physics of carbon", vol. 7. "The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds of carbon", Philip L. Walker, Jr. & Peter A. Thrower, Marcel Dekker Inc., New York (1971)
16. Tibor Kelen, "Polymer degradation" p 85, Van Nostrand Reinhold company, New York (1983)
17. Shin-song Lin, "The stabilization step in the fabrication of pitch-based carbon fiber", AD-A 225431 (1990)
18. J. Drbohlav and W.T.K. Stevenson, Carbon, **33**(5), 693 (1995)
19. R.T. Conley and W.A. Alvino, Am. Chem. Soc. Preprint of the division of organic coatings and plastics chemistry, **25**(2), 149 (1965)