

석탄 타르 핏치로부터 Carbonaceous Mesophase의 형성

김제영·유승곤·이보성

충남대학교 화학공학과
(1988년 3월 14일 접수, 1988년 8월 26일 채택)

Formation of Carbonaceous Mesophase from Coal Tar Pitch

Je-Young Kim, Seung-Kon Ryu, and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 302-736, Korea
(Received 14 March 1988; accepted 26 August 1988)

요 약

석탄 타르 핏치를 용매 추출 또는 400°C, 430°C에서 열처리하여 생성시킨 메조페이즈 핏치의 조직 및 물성의 변화를 조사하였다.

각 온도에서 열처리 시간이 증가함에 따라 메조페이즈의 함량과 C/H비는 증가하였으며, 430°C에서 5시간 열처리한 경우 92%의 메조페이즈가 생성되었으나, coarse mosaic 형태를 보였다.

원료 핏치의 용매 추출 결과 mosaic 형태의 메조페이즈를 형성하는 약 51%의 asphaltene과 bulk 메조페이즈를 형성하는 약 13%의 pre-asphaltene을 얻을 수 있었으며, 이 두 부분을 혼합하면 pre-asphaltene이 dominant partner 역할을 하여 asphaltene도 bulk mesophase로 전환되었다.

Abstract—The texture and properties of carbonaceous mesophase pitch formed from coal tar pitch by treating it at 400°C and 430°C for different times have been studied, using optical microscope with polarized light and measuring mesophase content, volatile matter content, C/H ratio, interlayer spacing (d_{002}) and crystalline size (L_c).

The mesophase content and C/H ratio were found to increase with residence time. Heat treatment at 430°C for 5 hours resulted in a coarse mosaic type mesophase, the content of which was 92%.

About 51% of asphaltene and 13% of pre-asphaltene, having mosaic type and bulk type texture, respectively, have been obtained by solvent extraction. However, by mixing the two fractions, the asphaltene was transformed into the bulk mesophase type because of the dominant partner effect of the pre-asphaltene fraction.

1. 서 론

최근에 고성능 탄소섬유 (high performance carbon fiber: HPCF)를 생산하기 위하여 개발된 메조페이즈 공정 (mesophase process)[1]이 큰 관심을 일으키고 있는데, 이것은 저탄성 탄소섬유 (low modulus carbon fiber: LMCF) 제조를 위하여 사용되는 등방성 핏치 (isotropic pitch) 대신에 메조페이즈라 불리우는 이

방성 핏치 (anisotropic pitch)를 사용하는 것으로서 이것을 탄소섬유의 원료로 사용하면 섬유의 융점이 높으므로 안정화 공정에서 짧은 시간에 고온 반응을 시킬 수 있고, 용융 방사한 핏치 섬유는 이미 배향성을 가지고 있어서 안정화 및 탄화 공정중에 섬유에 장력을 가할 필요가 없는 등 탄소섬유 제조공정이 간단해지고도 PAN계 탄소섬유보다 우수한 물성의 고성능 탄소섬유를 얻을 수 있기 때문이다[2].

그러나 이방성 핏치를 이용하여 고성능 탄소섬유를 제조하는 공정이 아직까지 공업화되지 못한 것은 메조페이스(liquid crystalline state)자체의 본질이 아직까지 정립되지 못했을 뿐만 아니라 방사성이 좋은 메조페이스 핏치 프리커서(mesophase pitch precursor: MPP)가 제조되지 못하고 있기 때문이다. 왜냐하면 MPP의 원료인 핏치는 석탄계와 석유계 핏치로 분류되는데 이들은 원료자체도 서로 다르며 각각은 매우 복잡한 혼합물로 구성되어 있어서 어떻게 처리를 하여야 bulk MPP를 얻을 수 있는지 확실하게 밝혀지지 않고 있으며, 그 방법도 원료마다 서로 다르기 때문이다. 따라서 메조페이스 핏치의 본질 규명도 중요하지만 먼저 원료 핏치로부터 메조페이스를 형성할 수 있는 MPP의 제조가 또한 중요하며 MPP 제조를 위한 원료의 가열 처리방법, MPP의 제조에 방해가 되는 요소 등을 밝힐 필요가 있다. 그러므로 본 연구는 석탄계 핏치(제철화학)를 가열처리하면서 메조페이스를 형성시켜 보고, 특히 변화가 활발한 400°C와 430°C를 관찰 온도로 선정하여 그 온도에서 5시간 유지하면서 메조페이스가 생성, 합체 유동하는 현상 및 처리시간의 변화에 따른 메조페이스의 변화를 고찰하고자 하였으며, 또 원료를 용매 추출하여 방사성이 우수한 bulk 상태의 메조페이스를 형성할 수 있는 부분 및 방해물질을 분리하여 석탄계 핏치로부터 고성능 탄소섬유를 생산할 수 있는 MPP를 개발하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용한 재료는 석탄 타르 핏치로서 대단히 복잡한 조성을 갖기 때문에 원료는 물론 열처리나 용매 처리한 후에도 원소 분석 및 공업 분석들을 실시할 필요가 있다. 원소 분석은 원소 분석기(Leco Co., model 600)를, 공업 분석은 공업분석기(Leco Co., model 490)를 사용하였으며, Table 1에 원료의 분석 결과를

정리하였다.

연화점은 Ring & Ball 방법을 이용한 결과 약 85°C로서 medium pitch에 해당하였고 벤젠 불용분(B.I) 및 퀴놀린 불용분(Q.I)은 ASTM[3]에 의하여 측정하였으며, 원료에는 coke 등 약간의 불순물이 함유되어 있었다.

C/H몰비는 1.92로서 꽤 높은 값을 보이고 있으며, 방향족화도 f_a 는 FT-IR(독일 Bruker, model IFS 45)의 파장 3030과 2920 cm^{-1} 에서의 최대치비와 C/H 값으로 구하는 Brown 법[4] 이용한 결과 0.91로서 원료의 상당한 부분이 방향족 물질로 이루어졌음을 알 수 있다.

2-2. 실험장치 및 방법

열처리 반응장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 즉 1.5l 부피의 반응기를 전기코일로 가열할 수 있도록 제작하고 온도 및 가열속도는 가열조절기(Eurotherm recorder & controller)로 측정 및 조절할 수 있도록 하였다. 질소는 0.8l/min으로 주입되고 질소와 함께 외출되는 휘발분은 약 70°C의 온수가 순환되는 냉각기

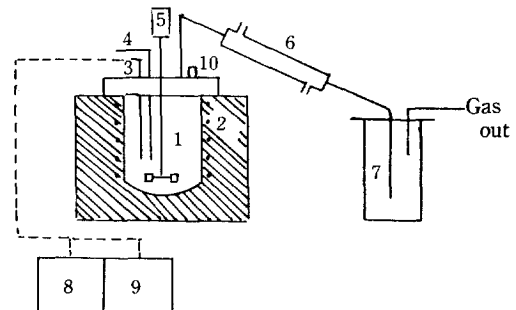


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment reactor.

- | | |
|-----------------|-----------------------------|
| 1. Reactor | 2. Electric furnace |
| 3. Thermocouple | 4. N ₂ gas inlet |
| 5. Motor | 6. Condensor |
| 7. Oil receiver | 8. Recorder |
| 9. Controller | 10. Feed inlet |

Table 1. Characteristics of raw coal tar pitch

Softening point	Elemental Analysis (%)					Proximate Analysis (%)			Benzene Quinoline insolubleinsoluble		f_a^d
	C	H	N	S	O(diff)	VM ^{a)}	Ash	F.C ^{b)}	(%)	(%)	
85°C	89.72	3.89	1.3	0.39	4.7	53.74	0.02	46.24	41.3	5.6	0.91

^{a)} Volatile matter

^{b)} Fixed carbon

^{d)} f_a : aromaticity

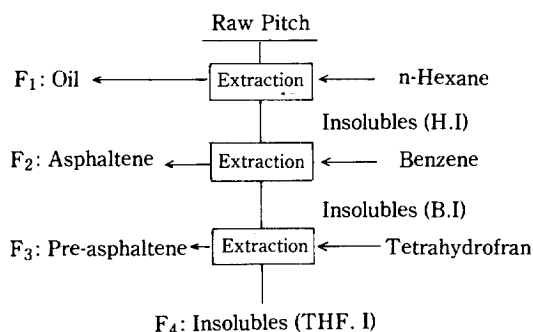


Fig. 2. Solvent extraction of raw coal tar pitch.

를 거쳐 용기에 회수되도록 하였다.

열처리하는 원료 1Kg을 반응기에 넣고 처음 370℃까지는 6℃/min로 370℃ 이후 각 처리 온도까지는 3℃/min로 가열하였으며, 처리 온도에 도달하면 그 온도에서 5시간 유지시키면서 매시간별로 원료 주입구를 통하여 특별히 제작한 10ml 원통 숟가락으로 처리중인 반응물을 채취하였다. 이렇게 처리된 시료의 일부는 필요한 원소 분석 및 공업 분석에 이용하고, 일부는 에폭시 수지에 embedding하여 연마한 후 카메라가 부착된 편광현미경(Leitz Co., Orthoplux Polarized Microscope)으로 액정의 형성 및 합체 상태를 관찰하고 촬영하였다. 액정의 크기와 메조페이즈의 정량은 Image analyzer(Luzex, model 500)를 사용하였다. 또한 시료의 일부는 X-선 회절법으로 결정자의 크기(L_c)와 층간 간격(d_{002})을 구하는데 이용하였다.

이때 L_c 는 Scherrer-Warren 식[5]을 d_{002} 는 Bragg 식을 이용하여 계산하였다. 한편 원료 핏치를 Schweighardt 등[6]이 제시한 Fig. 2와 같은 공정으로 용매 추출하여 각 용매 추출 부분에 대한 메조페이즈 형성과정을 관찰하면서 메조페이즈 형성에 미치는 여러가지 성분 및 인자들의 영향을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 핏치의 열처리

원료 핏치를 실험방법에 설명한 것과 같이 400℃ 또는 430℃로 승온시키고 그 온도에서 5시간 체류시키면서 체류시간에 대한 휘발분(VM) 및 C/H몰비의 변화를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 3으로부터 체류시간이 증가함에 따라 C/H몰비는 증가하고 잔류 휘발분 물질은 감소됨을 알 수 있고, 같은 처리시간에서는 처리온도가 높으면 C/H몰비는

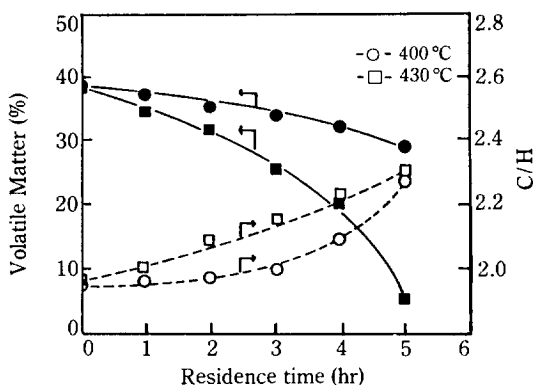


Fig. 3. The effect of residence time on C/H mole ratio and resided volatile matter.

다소 상승하였고, 잔류 휘발성 물질의 양은 감소하였다.

Mochida 등[15-17]은 나프탈렌, 피렌과 같은 방향족 화합물을 탄소화하였을 때 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 탈수소화가 진행되어 중·축합 과정을 거쳐 다환 방향족 화합물로 전환되며, 또한 Lewis[7]는 핏치 구성 성분이 거대한 다환 평면상의 구조를 가졌을 때 메조페이즈가 형성된다고 하였다.

따라서 열처리 온도 및 시간의 증가에 따른 C/H비의 증가는 핏치 구성 성분들의 탈수소화와 중·축합 과정에 따른 다환 방향족 화합물의 형성에 따른 결과로 추정된다.

Fig. 3에서 보면 400℃에서 4시간 체류한 시료의 C/H몰비 및 잔류 휘발성 물질의 양은 430℃에서 2시간 체류한 시료의 경우와 비슷하였다. 그러나 이들의 메조페이즈 형성이 동일하지는 않을 것이고, 특히 핏치 섬유로 방사할 수 있는 특성을 갖기에는 좀더 정량적인 분석이 필요하다.

따라서 각 시간별로 채취한 시료들을 에폭시 수지에 embedding한 후 연마하여 메조페이즈 형성 및 전환 상태를 편광현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 정리하였다.

사진으로부터 400℃에서 1시간 체류시킨 핏치의 경우 매우 작은 구체가 등방성 핏치내에 약간 생성되었으며, 3시간 체류시킨 경우 약간 커진 상태의 구체를 관찰할 수 있고, 5시간 체류시키면 더 큰 구체가 모자이크 형태로 많이 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 430℃에서 1시간 열처리한 경우는 많은 소구체가 생성되어 있음을 알 수 있으며, 3시간의 경우는 대단히 큰 구체들이 관찰되며, 5시간 체류시키면 시료의 거의 전

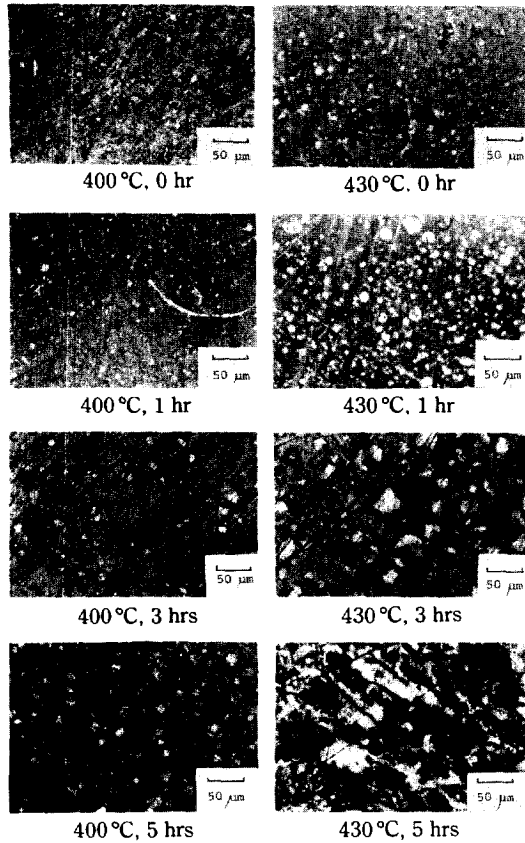


Fig. 4. Formation of mesophase from coal tar pitch.

체가 메조페이스로 전환됨을 확인할 수 있다.

Fig. 4의 사진들은 매시간 채취한 시료들의 사진으로서 이상적으로 메조페이스의 핵의 생성, 합체, 성장 등의 전과정을 상세하게 보여주지는 않지만, 400°C에 도달한 직후 및 400°C 1시간에서의 사진이 핵생성 단계이며, 이 핵들이 핏치의 유동 등에 의해서 상호 합체를 하고 또한 자체 성장도 계속하여 큰 구체로 변화되며, 최종적으로는 전체가 메조페이스로 변화되는 것을 나타내어 주고 있다.

Fig. 5는 400°C 및 430°C에서 체류시간에 대한 메조페이스의 함량을 정량한 것으로서 400°C에서 1시간 체류시키면 약 4%, 5시간 체류시키면 약 26%의 메조페이스가 형성되었으며, 430°C에서 1시간 체류시키면 약 13%, 5시간 체류시키면 약 92%의 메조페이스가 형성되었다. 그리고 430°C에서 2시간 체류시키면 400°C에서 5시간 체류시킨 것과 비슷한 함량을 보여주며, Fig. 3의 결과와도 매우 유사함을 알 수 있다.

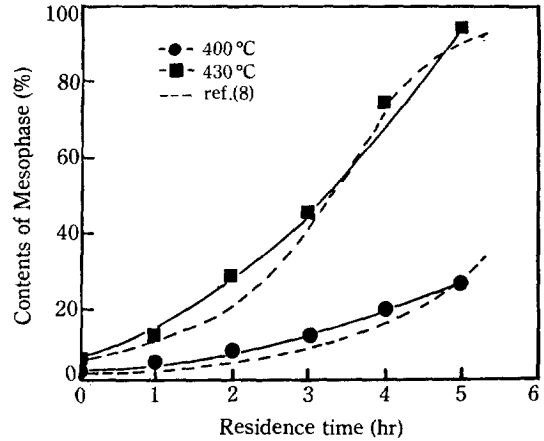


Fig. 5. The effect of residence time on formation of mesophase.

그림의 점선은 석유 핏치를 열처리할 때 생성되는 메조페이스의 함량을 퀴놀린 불용분(quinoline insoluble: Q.I)으로 정량하여 보고[8]한 것으로 원로도 다르고 정량법도 다르지만 그 결과가 상당히 유사함을 알 수 있다.

메조페이스의 형성에는 두가지 특징이 있다[7]. 하나는 평면상 분자들이 서로 평행하게 적층되어 액정이 형성되며, 이것만으로도 새로운 분자 배열의 큰 변화없이 흑연화가 가능하다는 점이며, 다른 하나는 구성분자들의 화학적 반응성과 관계되는 점으로 핏치의 구성분자들은 중합을 계속하기에 충분한 반응성을 가지고 있다는 것이다. 그래서 만일 구성분자들의 반응성이 너무 크면 액정 구조를 형성하기에는 낮은 온도에서 중합 반응만이 빨리 일어나서 유동성이 낮아지고 생성된 물질은 등방성을 갖게 된다고 볼 수 있다. 그러므로 400°C는 bulk 메조페이스를 형성하기에는 낮은 온도임을 알 수 있다.

Fig. 6은 각 체류시간별로 처리된 메조페이스의 광학적 구조와 함량을 Image analyzer로 측정하고 Table 2에 제시한 Mochida의 방법[9]으로 분류한 것이다. 그림으로부터 400°C에서 열처리한 경우 처음 2시간까지는 대부분이 직경 2.5-5μm인 medium mosaic을 형성하며, 체류시간이 증가함에 따라 coarse mosaic 부분이 많아지며, 점차로 증대되는 과정을 보여주고 있으며, 5시간에서는 5-10μm의 직경을 가진 coarse mosaic이 큰 부분을 차지함을 알 수 있다.

그러나 400°C의 경우는 앞에서 설명한 바와 같이 5시

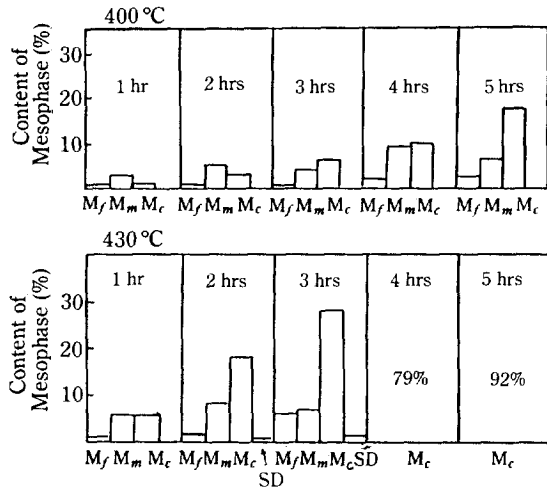


Fig. 6. The effect of residence time on optical texture and contents of mesophase.

간의 체류에도 26%의 메조페이즈 함량을 보임으로써 메조페이즈가 생성되기 보다는 등방성 핏치를 생성하는 중합 반응이 주로 발생하였다고 믿어진다. 430°C의 경우는 처음 1시간에서는 medium mosaic과 coarse mosaic의 함량이 비슷하였으나, 그 이후 coarse mosaic의 함량이 급격히 증가하기 시작하였고, 2시간에서는 직경 10-60 μ m의 small domain이 관찰되기 시작하였으며, 4시간이후는 전체가 합체하여 coarse mosaic 상태의 bulk 메조페이즈가 형성되었음을 알 수 있다. 따라서 열처리 시간이 증가함에 따라 액정이 성장 또는 상호 합체하여 보다 큰 mosaic으로 전환하면서 중합 반응과 동시에 메조페이즈인 이방성이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 7은 열처리된 시료의 벤젠 불용분을 정량한 것

Table 2. Classification of optical size and texture [9]

Optical texture	Abbreviation	Size (μ m)
Isotropic	I	—
Anisotropic	—	—
Fine mosaic	M _f	2.5
Medium mosaic	M _m	2.5-5.0
Coarse mosaic	M _c	5.0-10.0
Small domain	SD	10.0-60.0
Domain	D	60.0
Elongated mosaic	EM	10.0-20.0
Flow	F	20.0-60.0
Flow domain	FD	60.0

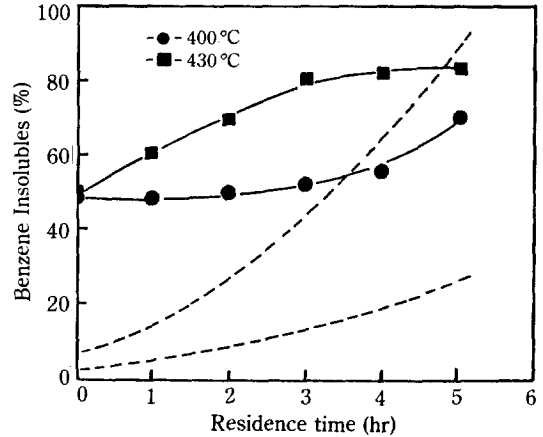


Fig. 7. The effect of residence time on benzene insolubility.

이다. 지금까지 메조페이즈는 벤젠 불용성 또는 퀴놀린 불용성으로 알려져 있으나, 아직까지 확실하지 않으므로 본 실험에서는 메조페이즈 함량과 벤젠 불용성의 함량을 비교하여 상호 관련이 있는지를 조사하고자 하였다. Fig. 7에서 400°C와 430°C 모두 각 온도에 도달하였을 때의 벤젠 불용분은 48%였고, Fig. 5의 메조페이즈 함량을 점선으로 나타낸 것과 비교하여 보면 이때의 메조페이즈 함량은 2-6%이므로 이 경우의 대부분의 벤젠 불용분은 메조페이즈가 아님을 알 수 있다.

400°C에서 체류시간이 4시간까지는 벤젠 불용분이 별로 증가하지 않으나 5시간에서는 약 70%까지 증가하며, 430°C의 경우는 반대로 3시간까지는 증가하다가 그 이후의 증가속도는 다소 둔화되어 5시간에서는 약 79%로서 오히려 메조페이즈 함량 92%에 미치지 못함을 알 수 있다.

따라서 벤젠 불용분이 전환되어 메조페이즈가 될 수는 있어도 상호 정량적인 관계는 보이지 않는다고 판단된다.

Fig. 8은 열처리된 시료의 결정격자의 크기와 층간격의 변화를 측정된 것으로서 400°C와 430°C 모두 처음 처리온도에 도달했을 때의 결정격자의 크기와 층간격은 같았다. 그러나 체류시간이 증가함에 따라 각각은 다른 경로로 증가하거나 감소하는데 430°C의 경우 변화율이 훨씬 더 컸다. 이것은 결정성을 띤 메조페이즈의 크기와 함량이 증가하고 또한 규칙성이 증가된 것 때문이다.

3-2. 핏치의 용매 추출

Fig. 2와 같은 석탄계 핏치의 용매 추출 공정은 이미

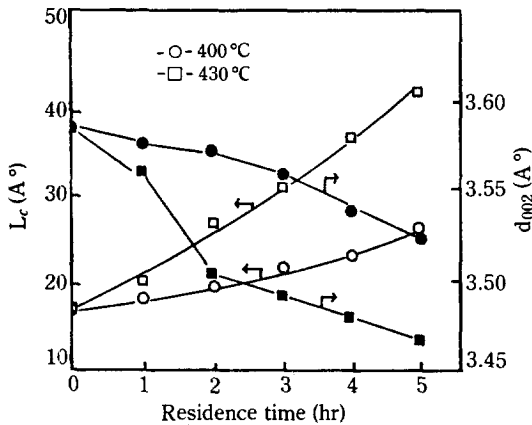


Fig. 8. The effect of residence time on stacking height of lamellar (L_c) and interlamellar space (d_{002}).

Schweighardt와 Thames[6]가 제시한 것으로 각 용매에 가용인 부분은 원료에 따라 다르다. 본 실험에서는 첫단계인 핵산 용해성분 F_1 은 전체의 약 10%로서 기름이 주성분이며, 핵산 불용성분이며, 벤젠에 가용인 F_2 는 약 51%로서 주로 asphaltene이고, 다음의 벤젠에 불용성분이며 THF에 가용인 성분은 약 13%로서 pre-asphaltene이며 F_4 는 THF 불용성분이다.

이를 각 용매 추출 부분을 원소 분석하여 C/H몰비를 계산하면 Table 3과 같다. F_2 , F_3 부분의 C/H몰비는 원료의 1.92보다 낮으므로 용매 추출에 의해 방향족화도가 낮아졌음을 알 수 있다. 원료 핏치 및 F_2 , F_3 부분을 가열처리중에 메조페이스로 전환되는 과정을 조사하기 위하여 hot-stage(Leitz Co., Model 1750)와 사진기가 부착된 편광현미경으로 관찰하였다.

그 결과 원료 핏치는 약 400°C에서 메조페이스의 핵이 생성되기 시작하였으며, 410°C부터 성장, 합체하기 시작하였고, 약 430-450°C에서는 전체가 coarse mosaic 형태의 bulk 메조페이스를 이루고 있다. 즉 원료인 석탄 타르 핏치는 방향족성이 높아서 400°C부근에서도 메조페이스 핵이 생성되나, 이때는 주위의 등방

성 핏치의 점도가 아직도 소구체의 유동을 허용할만큼 충분히 낮아지지 않았으므로 메조페이스 소구체 사이의 합체가 힘들다. 반대로 온도가 430°C 이상으로 높아지면 등방성 핏치의 점도는 유동이 충분할만큼 낮아지나 이때는 등방성 핏치보다 점도가 높은 메조페이스가 다량 존재하게 되어서 유동성은 오히려 감소한다. 따라서 flow type의 메조페이스 형성이 어렵고 mosaic 상태로 머물게 된다. 한편 용매 추출 부분에 대한 메조페이스 형성 거동을 살펴보면 pre-asphaltene인 F_3 는 액정의 초기 생성온도가 430°C로서 원료 핏치에 비하여 30°C 정도 높은 온도이며, 445-450°C의 좁은 범위에서 bulk 메조페이스로 전환되었다. 원료 핏치에 비해 초기 액정 생성온도가 높은 것은 방향족화도의 차이, 즉 원료 핏치에는 분자량이 큰 다환 방향족 화합물로 추정되는 THF 불용성분이 포함되어 있어 이 부분들로 인해 F_3 보다 낮은 온도에서 액정을 형성하기 때문이다.

F_3 의 상변화 온도의 범위가 좁은 것은 pre-asphaltene 구성 성분의 분자량 분포가 약 500-700으로 비교적 일정범위에 있고 용매 추출동안 높은 분자량과 낮은 분자량의 물질들이 제거되었음을 뜻한다.

또한 액정의 생성이 높은 온도에서 일어나면 주위의 등방성 핏치의 점도가 충분히 낮은 상태이기 때문에 메조페이스 소구체 사이의 합체가 용이하게 되어 bulk 메조페이스가 형성된 것으로 판단되는데, 이 결과는 Marsh 등[10]이 석유계 핏치로부터 유동성이 양호한 bulk 메조페이스를 얻은 것과 같았다.

따라서 석탄계 핏치를 용매 추출하여 pre-asphaltene을 분리하고 이것을 precursor로 사용하면 석유계와 마찬가지로 방사성이 우수한 bulk 메조페이스를 얻을 수 있게 되었다. F_2 인 asphaltene은 pre-asphaltene보다 분자량이 낮은 부분으로서 메조페이스의 핵이 430°C에서 생성되었으나 pre-asphaltene이 bulk 상태로 변환되는 것과는 달리 470°C까지 가열하여도 mosaic 형태의 메조페이스를 생성시켰다. 이것은 asphaltene이 대부분 저분자량으로 이루어져 있으며, 이중 일부가 중·축합되어 메조페이스의 핵을 생성하나 대부분이 메조페이스를 생성할 수 있는 분자량에 도달하기 전에 휘발되거나 코크스 등으로 고화되기 때문으로 판단된다.

Asphaltene 부분의 메조페이스 형성에 관해서 Riggs와 Diefendorf[11]는 asphaltene 함량이 높을수록 메조페이스 생성 및 최종 조직이 양호한 것으로 보고하였으며, 이와 반대로 Charles와 Vincent[12]는 asphaltene 부분이 많을수록 메조페이스 생성에 방해

Table 3. Elemental analysis of fractions of coal tar pitch

	oil (F ₁)	asphaltene (F ₂)	pre-asphaltene (F ₃)	THF-insolubles (F ₄)
C	88.77	91.79	90.92	92.29
H	5.00	4.79	4.41	3.50
N	3.11	1.21	1.51	3.31
C/H	1.48	1.6	1.71	2.2

가 된다고 보고하였다. Asphaltene 부분만으로는 본 실험은 Charles와 Vincent의 결과와 일치하고 있다.

한편 Marsh 등[14]은 야금용 코크스 제조시 fine mosaic 조직을 형성하는 원료 석탄에 flow type의 조직을 나타내는 핏치를 첨가한 경우 작은 양만 첨가하여도 코크스 전체의 조직이 개선되는 것을 발견하였고, 이때 코크스의 조직을 개선시킨 핏치를 dominant partner라고 하였다.

따라서 본 실험에서도 bulk 메조페이스를 형성하는 F_3 와 mosaic type의 메조페이스를 형성하는 F_2 부분을 혼합하여 메조페이스로 전환되는 과정을 관찰하였다. 이 경우 역시 약 430°C에서부터 액정이 생성되기 시작하였고, 약 450°C에서는 전체가 bulk 메조페이스로 전환되었으며, bulk 상태로 변환 온도는 pre-asphaltene 부분만 관찰하는 것과 동일하였다.

Asphaltene 부분이 많이 함유되어 있음에도 전체가 bulk 메조페이스로 변화하는 것은 pre-asphaltene 부분에서 생성된 메조페이스를 asphaltene 부분이 양호한 유동성을 제공함으로써 합체를 용이하게 할 뿐 아니라 asphaltene 부분에서 생성된 작은 소구체와도 합체할 수 있기 때문으로 추정되는데 이 점에 관해서 Mochida[9]는 pre-asphaltene 부분이 dominant partner의 역할을 하고 있다고 보고한 바 있다. 또한 Perrotta 등[13]은 bulk 메조페이스를 잘 형성하는

Ashland pitch precursor[13]를 싸이클로헥산 및 THF 등으로 용매 분리한 후 각 용매 추출 부분을 관찰한 결과 메조페이스를 잘 형성하는 부분과 전혀 형성하지 않는 부분이 있음을 밝혔다.

따라서 메조페이스를 형성시키기 위한 precursor에 dominant partner 역할을 하는 부분이 있다면 bulk 메조페이스를 형성하지 못하는 부분도 함께 bulk 메조페이스로 전환될 수 있음이 밝혀졌으며, 전체 bulk 메조페이스의 함량을 증가시키기 위해서는 F_2 부분인 asphaltene과 F_3 부분인 pre-asphaltene을 합하여 mesophase pitch precursor로 사용할 수 있게 되었다.

Fig. 9에 F_2 , F_3 및 F_2 와 F_3 를 합한 MPP의 450°C에서의 편광현미경 관찰을 제시하였다.

4. 결 론

제철화학의 부산물인 석탄 탈 핏치를 가열처리하여 탄소섬유로의 방사성이 우수한 bulk mesophase 핏치를 제조하는 과정에서 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 원료 핏치를 400°C에서 5시간 처리하면 약 26%의 mosaic 형태의 메조페이스 핏치를 얻게 되며, 430°C에서 5시간 처리하면 약 92%의 메조페이스를 함유하는 coarse mosaic 상태의 메조페이스 핏치를 얻을 수 있으나, 이들은 mesophase pitch fiber로 용융 방사하기에는 부적당하다.

2. 원료 핏치를 용매 추출한 asphaltene 분획은 전체의 약 51%로서 fine mosaic 형태의 메조페이스를 형성하나, pre-asphaltene 분획은 전체의 약 13%로서 bulk mesophase를 이룬다. 또한 이들 두 분획을 합하면 pre-asphaltene이 dominant partner 역할을 하며 asphaltene 분획도 같이 bulk mesophase를 이루어 mesophase pitch fiber로 방사할 수 있는 MPP가 된다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 산학협동재단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Otani, S., Watanabe, S., and Ogino, H.: *Bull.*

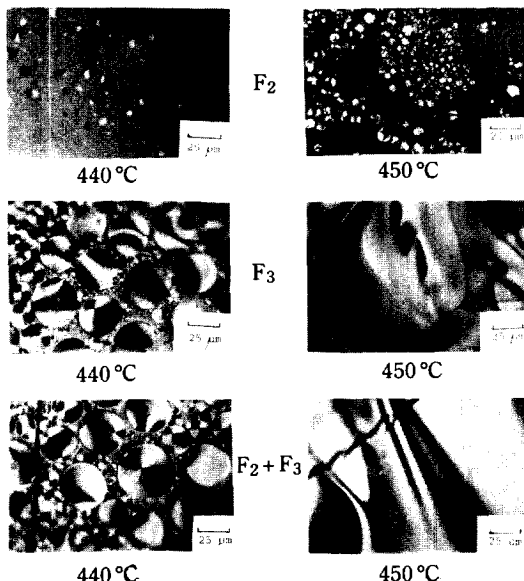


Fig. 9. Mesophase from F_2 , F_3 and $F_2 + F_3$ fractions at 440°C, 450°C.

- Chem. Soc. Japan*, **45**, 3715 (1972).
2. Singer, L.S.: U.S. Patent 4,005,183 (1977).
 3. ASTM D2317-66 and ASTM D2318-66.
 4. Brown, J.K.: *J. Chem. Soc.*, P144 (1955).
 5. Warren, B.E.: *Phy. Rev.*, **59**, 693 (1941).
 6. Schweighardt, F.K. and Thames, B.M.: *Anal. Chem.*, **50**, 1381 (1978).
 7. Lewis, R.T.: 12th Carbon Conf., American Carbon Society, P205 (1975).
 8. Rhee, B.S. and Ryu, S.K.: Proceedings (76-201) World Congress (III) of Chem. Eng., Tokyo (1986).
 9. Mochida, I.: *J. Fuel Soc. Japan*, **64**, 796 (1985).
 10. Marsh, H., et al.: 16th Carbon Conf. American Carbon Soc., P74 (1983).
 11. Riggs, H. and Diefendorf, R.J.: Int. Carbon Conf. Preprints Baden-Baden P 326 (1980).
 12. Charles, A.S. and Vincent, J.G.: *Erdöl und Kohle*, **38**, 31 (1985).
 13. Perrotta, A.J., et al.: *High Temp. Hig Press.*, **13**, 159 (1981).
 14. Marsh, H., Macefield, I., and Smith, J.: 13th Carbon Conference American Carbon Soc., P 304 (1977).
 15. Mochida, I., et al.: *Carbon*, **13**, 489 (1975).
 16. Mochida, I., et al.: *Carbon*, **14**, 123 (1976).
 17. Mochida, I., et al.: *Carbon*, **14**, 341 (1976).