

열처리에 의한 탄소질 메조페이스의 생성속도

김제영·최재훈*·유승곤·이보성

충남대학교 화학공학과

*산업과학기술연구소

(1988년 8월 20일 접수, 1988년 11월 16일 채택)

Rate of Formation of Carbonaceous Mesophase by Heat Treatment

Je-Young Kim, Jae-Hoon Choi*, Seung-Kon Ryu, and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-360, Korea

(Received 20 August 1988; accepted 16 November 1988)

요 약

410°C-450°C의 온도범위에서 여러 시간 열처리하였을 때, 생성되는 퀴놀린 불용분과 메조페이스에 관하여 용매추출, 편광현미경, 주사형 전자현미경을 이용하여 조사하였다.

지금까지 알려진 것과는 달리 퀴놀린 불용분과 메조페이스는 동일 물질이 아니었으며, 열처리 초기에는 퀴놀린 불용분이 메조페이스 보다 빨리 생성되었으며, 후기에는 메조페이스의 생성이 더 빨랐다. 퀴놀린 불용분과 메조페이스 생성속도는 1차식에 잘 맞았으며, 활성화에너지는 각각 36.6 Kcal/mole과 58.5 Kcal/mole이었다.

휘발분 함량과 C/H비는 메조페이스의 핵생성 단계에서 큰 변화를 보였으며, 합체 과정에서는 변화가 크지 않았다.

Abstract—Formation of quinoline insoluble and mesophase obtained from coal tar pitch by heat treatment in the temperature range from 410°C to 450°C for various times have been studied, using solvent extraction, polarized microscope and SEM.

Content of quinoline insoluble and mesophase were not equal to each other, contrary to the facts known by this time. At an early stage of heat treatment, the rate of formation of quinoline insoluble was greater than that of mesophase, and there were some isotropic secondary quinoline insoluble. At a later stage, the rate of formation of mesophase was greater than that of quinoline insoluble. The rates of formation of quinoline insoluble and mesophase were well fitted with 1st order reaction and activation energies of those were 36.6 Kcal/mole and 58.5 Kcal/mole, respectively.

Content of volatile matter and C/H ratio were changed remarkably during nucleation of mesophase, but changed little during coalescence of mesophase.

1. 서 론

석탄계 또는 석유계 피치를 불활성 분위기에서 가열

하면 약 400°C 부근에서부터 광학적으로 이방성(anisotropy)을 나타내는 nematic liquid crystal의 핵이 생성되며, 이 핵은 점차 성장 또는 합체(coalesc-

ence)하여 최종적으로 핏치 전체가 이방성 조직으로 변하며, 이러한 광학적 이방성을 나타내는 상을 메조페이스라고 부른다[1]. 메조페이스의 최종 조직의 형태는 침상 코크스(needle coke), 탄소섬유, 또는 탄소/탄소 복합재료 등의 물성을 좌우한다[1].

메조페이스는 일반적으로 편광현미경을 이용하여 조직 관찰 및 함량을 측정하며, 퀴놀린에 불용성으로 생각하여 정량법으로 퀴놀린 불용성분(Quinoline Insolubles: Q. I)을 측정하여, 이를 메조페이스의 함량으로 사용하였다[1].

그러나 석탄계 핏치는 일부 퀴놀린 불용성분을 함유하고 있으며, 이것은 카본 블랙과 같은 무정형 탄소입자 또는 코크스의 미립자로 알려져 있고, 이러한 것을 primary Q. I, 열처리에 의해 생성된 Q. I를 secondary Q. I로 분류하여 이 secondary Q. I를 메조페이스로 생각해 왔다[1]. 따라서 지금까지 메조페이스 생성속도에 관한 연구는 주로 secondary Q. I 함량의 변화를 측정하여 행해 왔다[2-4].

그러나 Chwastiak과 Lewis[5]는 석유계 핏치로 제조한 메조페이스 핏치를 퀴놀린으로 추출하여 Q. I를 정량하고 광학적 방법으로 측정한 이방성의 함량을 비교한 결과 메조페이스의 상당한 부분이 퀴놀린에 용해됨을 밝혔고, 최근 Park 등[6, 7]은 벤젠 또는 테트라하이드로후란(Tetrahydrofuran: THF) 등 퀴놀린보다 용해력이 약한 용매에 대해서도 용해도가 큰 메조페이스의 제조에 관해 보고한 바도 있다.

Marsh 등[8]은 산처리 등을 이용하여 전처리한 핏치를 열처리하였을 때, 광학적으로는 등방성이나 퀴놀린에 녹지 않는 성분이 생성되는 것을 보고하였으며, 이것을 등방성 secondary Q. I라고 명하였고, 전처리 없이 열처리에 의해 생성된 secondary Q. I를 이방성 secondary Q. I로 명명하였다.

이와 같은 연구결과로 보아 메조페이스는 용매에 용해되는 성분과 용해되지 않는 성분으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

본 연구는 석탄계 핏치를 열처리하여, 이때 생성되는

secondary Q. I의 함량과 광학적인 방법으로 측정한 메조페이스 함량의 관계를 조사하고, 생성속도의 차이를 비교하였으며, 메조페이스 함량의 변화에 따른 기타 핏치의 물성변화를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 원료 핏치는 석탄 타르(포항제철)를 감압 증류하여 제조하였다. 원료 핏치에는 primary Q. I가 약 2% 함유되어 있었으며, 열처리 전에 Anti-Solvent법을 이용하여 primary Q. I를 제거하여 정제 핏치를 만든 후 열처리 시료로 사용하였으며, 정제 핏치의 물성은 Table 1과 같다.

핏치는 원소분석(Ultimate Analyzer, Leco Model 600), 공업분석(Proximate Analyzer: Leco Model 490)을 하였고, 연화점(Softening point: SP)은 환구법을 이용하여 측정하였다. 용매에 대한 용해도는 ASTM[9]에 의하여 측정하였다. 핏치의 방향족화도(Aromaticity: f_a)는 FT-IR(Bruker Model IFS 45)의 3030 cm^{-1} 와 2920 cm^{-1} 의 피크비와 C/H 원소분석치를 이용하는 Brown 법[10]으로 구하였다.

2-2. 실험방법

핏치의 열처리는 스테인레스강으로 만든 직경 26 mm, 길이 250 mm의 반응관에 정제 핏치를 30 g 넣고 수직형 전기로 내에 열매체로 사용되는 황동 블록(bronze block)의 중심부에 삽입한 후 열처리를 하였다.

열처리 중에는 질소가스를 반응관 하부로부터 $6\text{ ml/g} \cdot \text{sec}$ 로 주입하였고, 열처리 온도까지의 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

일정시간 열처리한 후 냉각속도는 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다. 열처리된 핏치의 일부는 에폭시 수지에 embedding한 후 연마하였으며, 연마된 시료는 반사 편광현미경(Leitz, Orthoplux)을 이용하여 생성된 메조페이스

Table 1. Characteristics of raw coal tar pitch

S.P. ^{a)}	Ultimate Analysis (wt %)					Proximate Analysis (wt %)			Benzene insoluble (wt %)	Quinoline insoluble (wt %)	f_a^d
	C	H	N	S	O(diff)	VM ^{b)}	Ash	F.C ^{c)}			
60°C	90.50	4.91	1.39	0.3	3.20	68.67	—	31.33	15	—	0.85

a) Softening point b) Volatile matter

c) Fixed carbon d) f_a : aromaticity

형태의 관찰 및 사진을 찍었다.

메조페이즈 조직의 사진은 시료의 크기에 따라 10장-20장을 찍었으며, 이 사진을 확대한 후 Image Analyzer(Luzex Model 500)를 이용하여 메조페이즈의 함량을 면적 백분율로 구하였다. 함량의 측정에 따른 오차는 메조페이즈 함량이 30area% 이하에서는 최대 1%, 30-60area% 사이에는 최대 3%, 60area% 이상에서는 최대 3% 정도였다. 시료의 일부는 벤젠 및 퀴놀린으로 용매 추출하여[9] 벤젠 불용분(Benzene Insoluble: B.I)과 퀴놀린 불용분(Quinoline Insoluble: Q.I)을 구하였으며, 일부 Q.I는 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)으로 관찰하였으며, 각 열처리된 시료의 원소 및 공업분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리에 의한 Q.I 및 메조페이즈의 생성

일정한 열처리 온도에서 시간의 변화에 따른 Q.I 생성량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 각 처리 온도에 도달하였을 때 약 2-5wt%의 Q.I가 생성되었고, 장시간 열처리함에 따라 Q.I의 함량이 증가하였으며, 410°C와 420°C에서 각 7시간 열처리하였을 때 32wt%와 43wt%의 Q.I가 생성되었다.

430°C와 450°C에서 열처리하였을 때, 초기의 Q.I 생성속도는 빠르나 시간이 경과함에 따라 생성속도는

점차 둔화되어 430°C에서 7시간, 450°C에서 5시간 열처리하였을 때, 약 56wt%와 70wt%의 Q.I가 생성되었다. 각 온도에서 동일시간 열처리하였을 때 Q.I 생성량은 많은 차이를 보이며, 특히 420°C와 430°C 사이에서는 열처리 초기에 큰 차이를 나타내고 있어 Q.I의 생성이 온도에 민감하고 420°C와 430°C 사이에서 전환이 활발함을 알 수 있으며, Honda 등[3]의 석탄 핏치에 대한 실험결과와 동일한 경향을 보여주고 있다.

Fig. 2는 광학적인 방법으로 측정된 메조페이즈의 함량 변화를 나타낸 것으로 410°C와 420°C에서는 1시간 열처리하여도 메조페이즈가 생성되지 않았으며 430°C와 450°C에서는 1시간 열처리하였을 때는 약 3area%와 26area%의 메조페이즈가 생성되었다. 또한 410°C에서 7시간 열처리하였을 때 약 22area%의 메조페이즈가 생성되었으며, 동일 조건에서의 Q.I 함량보다 낮은 값을 나타내고 있다.

Fig. 1과 2의 결과를 보면 전 온도 영역에서 열처리 초기에는 메조페이즈가 Q.I 보다 늦게 생성되며, 430°C와 450°C에서는 열처리 시간이 길어짐에 따라 메조페이즈는 Q.I 보다 빨리 생성됨을 보여준다.

Fig. 1과 2의 결과를 비교하기 위해 Q.I 함량(wt%)과 메조페이즈 함량(area%)의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 메조페이즈의 함량이 30area% 이하에서는 Q.I 함량이 메조페이즈 함량보다 높은 값을 보이며, 그 이상에서는 Q.I의 함량이 메조페이즈 함량보다 적다. 즉, 열처리 초기에는 Q.I가 메조페이즈보다

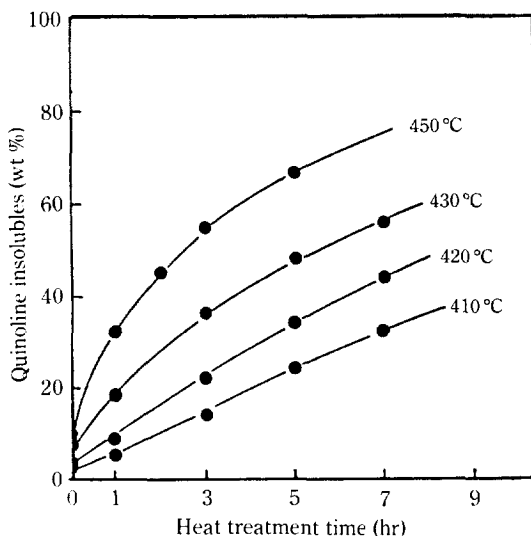


Fig. 1. The effect of heat treatment time on formation of quinoline insolubles.

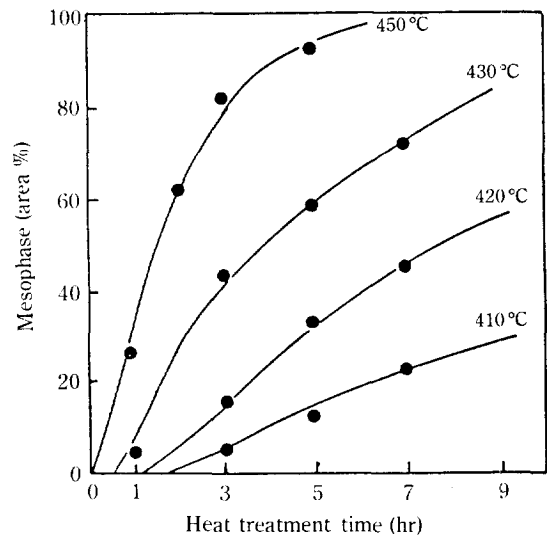


Fig. 2. The effect of heat treatment time on formation of mesophase.

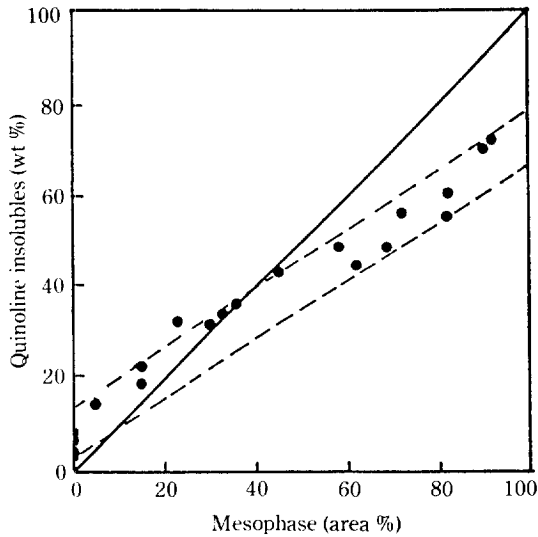


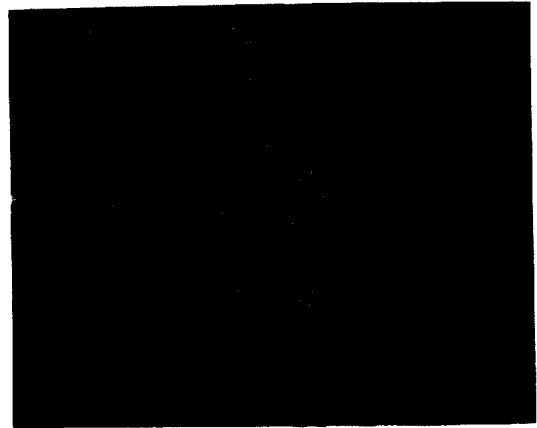
Fig. 3. Relation between quinoline insolubles and mesophase.

빨리 생성됨을 알 수 있으며, 이때의 Q.I는 메조페이스와 등방성 secondary Q.I로 존재하며, 그 이후는 메조페이스가 Q.I 및 Q.S로 이루어져 있음을 보여준다.

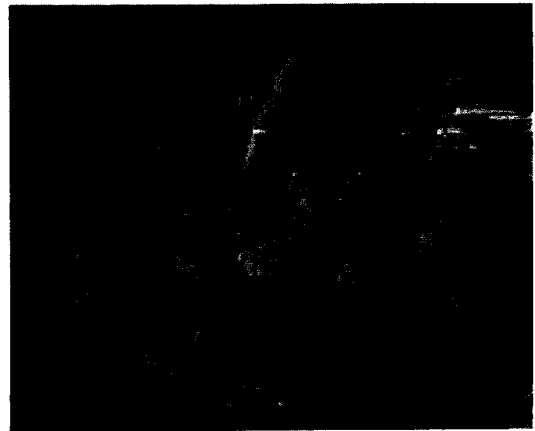
등방성 및 이방성 secondary Q.I의 형태를 살펴보기 위해 420°C에서 1시간 열처리한 시료의 Q.I와 메조페이스가 다량 함유된 430°C에서 7시간 열처리한 핏치의 Q.I를 주사형 전자현미경으로 관찰한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a)는 420°C에서 1시간 열처리한 시료의 Q.I로서 편광하에서 이방성 조직이 나타나지 않았으며, 메조페이스의 핵생성 단계에서의 형태인 소구체[8]가 존재하지 않고 있으며, 전체가 미분말 형태로 엉겨 있는 상태를 보여준다.

이와는 달리 (b)는 메조페이스가 퀴놀린에 용해되어서 파괴된 형태를 보여주나 (a)와는 다른 형태를 보여주고 있다.

일반적으로 primary Q.I가 존재하면 이것이 메조페이스의 계면에 부착되어 성장 및 합체를 방해하여 메조페이스 조직의 균일화를 방해하는 것으로 알려져 있다 [1, 2]. Fig. 4의 (a)와 같은 등방성 secondary Q.I의 존재가 메조페이스의 성장 및 합체에 미치는 영향에 대한 보고는 아직까지 없었으며, 등방성 secondary Q.I의 영향을 살펴보기 위해 정제된 핏치와 primary Q.I를 함유한 핏치를 430°C에서 여러 시간 열처리하였을 때 생성된 메조페이스의 사진을 Fig. 5에 나타내



(a) isotropic secondary Q.I



(b) anisotropic secondary Q.I

Fig. 4. Scanning electron micrographs of isotropic and anisotropic secondary Q.I.

었다.

Fig. 5의 (a)-(c)는 정제된 핏치를 430°C에서 1, 3, 5시간 열처리했을 때 생성된 메조페이스이며 (d)-(f)는 primary Q.I가 포함된 핏치를 동일 조건에서 열처리했을 때 생성된 메조페이스이다. 1시간 열처리했을 때 두 시료 모두 핵생성단계를 나타내며, primary Q.I가 함유된 (d)가 (a)보다 핵이 더 많이 생성되어 있다. 이는 primary Q.I의 존재가 메조페이스 생성을 촉진시키기 때문이다 [1, 2]. 3시간 열처리하였을 때는 (b)가 primary Q.I를 함유한 (e)보다 메조페이스가 더 크며, 합체가 더 잘 진행된 것을 보여준다.

5시간 열처리했을 때 정제 핏치를 열처리한 (c)는 (b)에 비해 합체가 더욱 진행되어 메조페이스가 커진 상태이나 primary Q.I를 함유한 (f)는 3시간 열처리

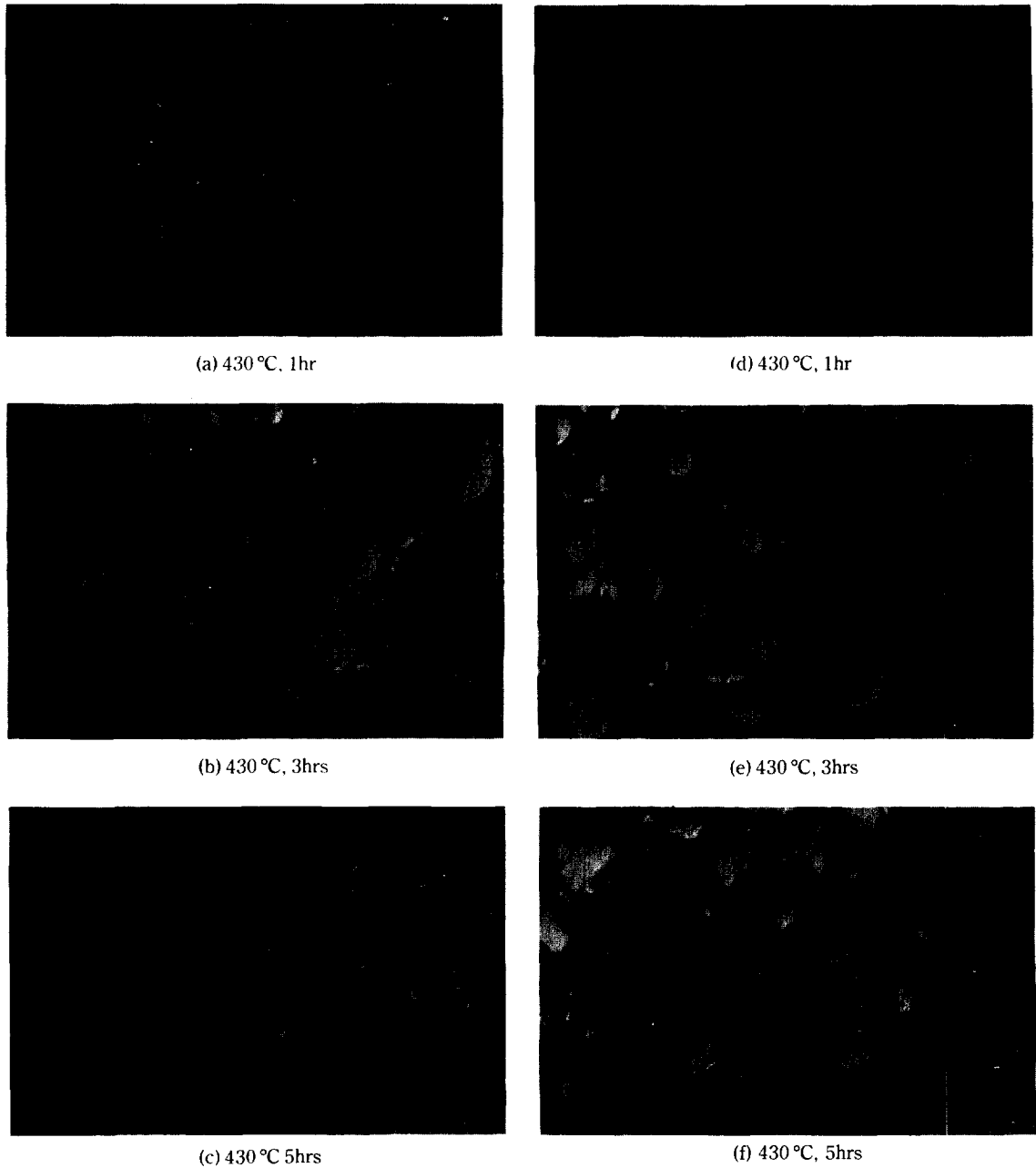
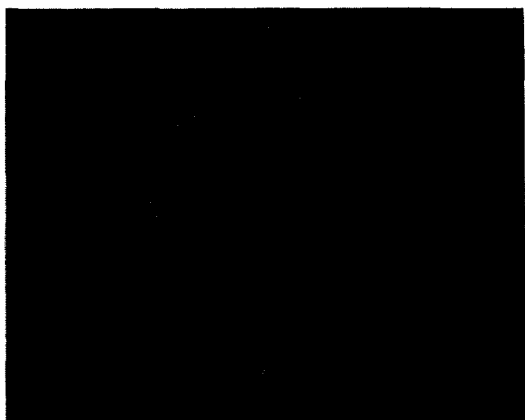


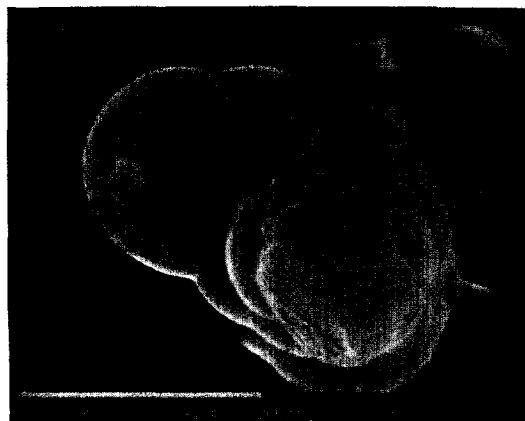
Fig. 5. Procedure of formation, growth and coalescence of mesophase during heat treatment(a,b,c: refined coal tar pitch, d, e, f: coal tar pitch containing primary Q.I.).

한 (e)보다 메조페이스는 더 많이 생성되었으나 비슷한 크기를 보여준다. 위의 결과로 보아 정제 피치의 열처리에 의해서 등방성 secondary Q.I가 메조페이스보다 먼저 생성되나 primary Q.I와는 달리 메조페이스 성장과정에 영향을 미치지 않는다.

Fig. 6의 (a)는 정제된 피치를 430°C에서 3시간 열처리한 시료를 퀴놀린 보다 용해력이 낮은 피리딘으로 추출하여 그 불용분을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 완전한 구체 형태의 메조페이스는 아니지만 표면이 깨끗한 상태를 보여준다. (b)는 primary Q.I를 함유한



(a) mesophase sphere formed from coal tar pitch containing primary Q.I after quinoline extraction



(b) mesophase sphere formed from refined coal tar pitch after pyridine extraction

Fig. 6. Scanning electron micrographs of mesophase after solvent extraction.

핏치를 동일 조건에서 열처리한 것을 퀴놀린으로 추출했을 때, 불용분의 전자현미경 사진이다. 메조페이스 구체의 표면에 부착된 것이 많이 있으며, 이것은 primary Q.I로 판단된다. 이와같이 부착된 primary Q.I로 인하여 메조페이스 사이의 합체가 방해된다[1]. 등방성 secondary Q.I와 primary Q.I의 메조페이스 성장에 미치는 영향의 차이는 primary Q.I는 원료 자체에 존재하는 용매에 녹지 않는 carbon black과 같은 미세 고형 입자인데 반해[1], 등방성 secondary Q.I는 메조페이스는 아니지만 핏치 구성 분자들이 열 분해에 의해 중, 축합되어 용매에 녹지 않을 정도의 분자량이 큰 상태로 존재하나 광학적으로 이방성을 나타낼 정도로 충분히 큰 층상 구조를 가지지 못하기 때문

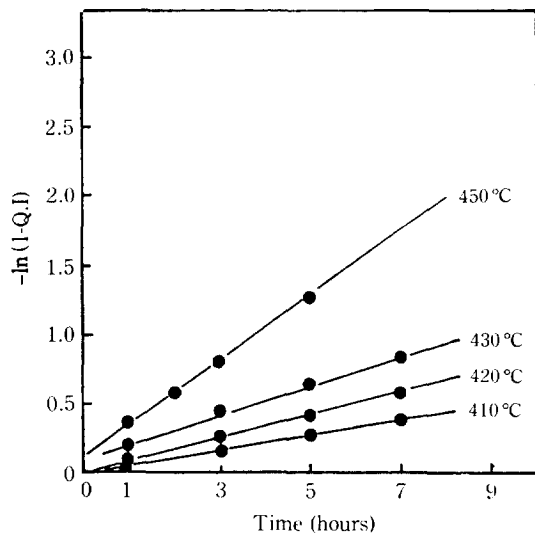


Fig. 7. First order plot for formation of quinoline insoluble.

이다. 그러나 핏치 중에서 핏치 구성성분들과 계속 반응하여 재용해되어 배열과정을 거치므로서 충분한 크기의 층상구조를 이루어 메조페이스로 전환되는 것으로 추정된다. 이것은 Park 등[13]이 secondary Q.I를 핏치 증류물에 용해시킬 때 일부 Q.I가 증류물로부터 수소를 받아들이어 다시 용해된다는 실험결과와 비교해 볼 때 타당한 것으로 생각된다.

지금까지의 메조페이스 생성속도에 관한 연구는 Q.I

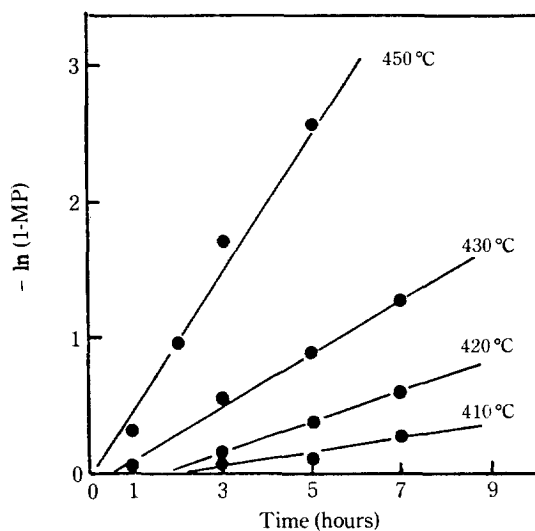


Fig. 8. First order plot for formation of mesophase.

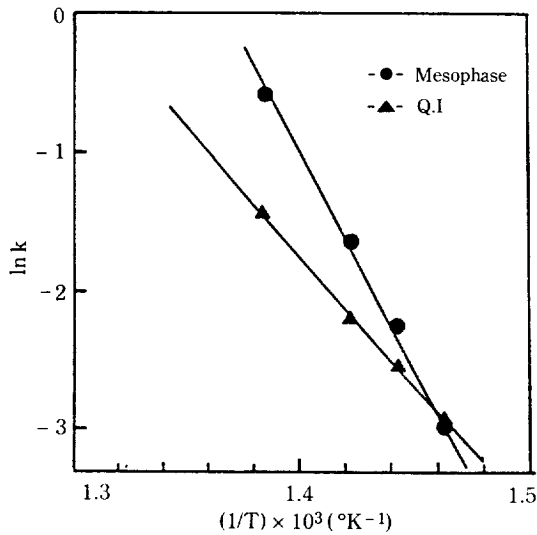


Fig. 9. Arrhenius plot for mesophase and quino-line insoluble.

함량을 측정하여 이것을 메조페이스로 간주하여 조사한 결과 1차 반응임이 밝혀졌다[2-4]. 본 실험에서 Q.I 및 메조페이스의 생성속도를 열처리 시간에 따라 도식한 결과 Fig. 7 및 8과 같이 1차식에 잘 맞는 것을 알 수 있다. Fig. 7과 8에서 최소자승법으로 구한 속도 상수를 Arrhenius 식으로 도식한 결과 Fig. 9와 같으며, 이 식으로 구한 Q.I 및 메조페이스 생성 활성화에너지는 각 36.6 Kcal/mole과 58.5 Kcal/mole로서 메조페이스 생성 활성화에너지가 Q.I 생성 활성화에너지보다 상당한 큰 값을 나타내고 있다. Q.I 생성 활성화에너지는 Honda 등[3]이 구한 39 Kcal/mole과 유사한 값을 나타내고 있다. 그러나 Eser와 Jenkins가 석유 찌기로 구한 Q.I 생성 활성화에너지 51 Kcal/mole 보다는 낮으며, 이 차이는 원료 조성의 차이에 따른 반응성의 차이에 따른 관계일 것이다[16].

3-2. 메조페이스 함량과 휘발분 함량 및 C/H비의 변화

핏치와 같이 복잡한 조성을 가진 혼합물은 화학적 변화를 추정하기가 매우 어려우며 일반적으로 휘발분 함량과 C/H비의 변화를 조사하여 화학적 조성의 변화를 추정하고 있다[15].

Fig. 10에 열처리된 핏치의 메조페이스 함량(area %)과 휘발분 함량(wt%)의 변화 관계를 나타내었다. Fig. 10에서 보면 휘발분 함량이 약 45 wt% 이상에서는 메조페이스는 생성되지 않았으나, 휘발분 함량이 38

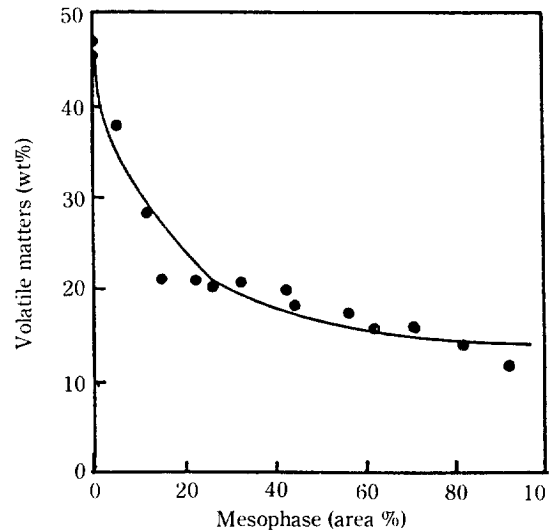


Fig. 10. Relation between content of volatile matter and mesophase.

wt% 정도에서 약 5 area%의 메조페이스가 생성되었다. 이것으로 보아 메조페이스 형성을 위해서는 휘발분 함량이 40 wt% 이하가 되는 것이 바람직하다고 생각된다.

전체적으로 보아 메조페이스 함량이 증가함에 따라 휘발분은 감소하며, 특히 휘발분 함량이 큰 변화를 보이는 영역은 메조페이스 함량이 약 20 wt% 정도 생성될 때 까지이며, 이때의 메조페이스 생성과정은 핵생성에서부터 자체 성장단계로 이전되는 부분이다(Fig. 5의 (a)). 그 이후는 휘발분 함량이 크게 변하지 않으면서 메조페이스 함량은 증가하고 있다. 메조페이스의 함량이 약 85 area% 이상일 때는 합체가 거의 완료되는 단계로서 휘발분의 함량은 15 wt%이다.

이 결과는 Sanada 등[14]이 석유 찌치에 대한 실험 결과 약 60 wt%의 휘발분 함량을 가질 때 메조페이스의 핵이 생성되며, 약 20 wt% 전후에서 합체가 완료된다는 것과는 차이가 있으나, 이러한 차이는 석탄계 및 석유계 찌치의 원료 조성의 차이에 따른 것으로서 [14, 16] 또한 Q.I를 메조페이스로 고려하여 실험한데 따른 결과로 생각된다. Fig. 11은 메조페이스 함량과 C/H비의 변화관계를 나타낸 것이다. 휘발분 함량의 변화와 마찬가지로 C/H비로 메조페이스 함량이 약 20 area%까지는 크게 증가하며, 그 이후는 큰 증가를 보이지 않는다.

Fig. 10과 11의 열처리된 시료의 메조페이스 함량의 변화에 따른 휘발분 함량과 C/H비의 변화를 조사한

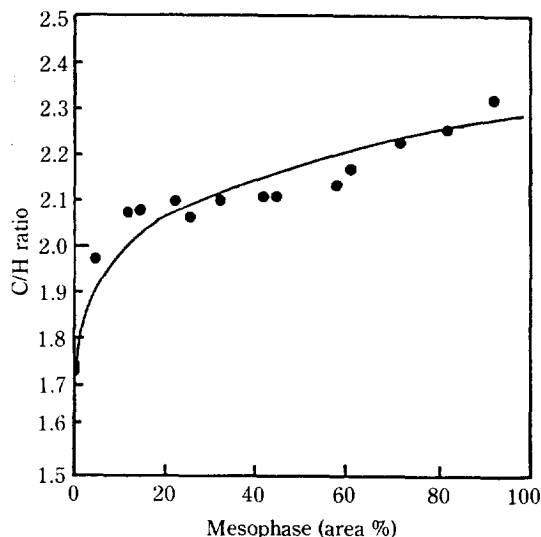


Fig. 11. Relation between C/H ratio and content of mesophase.

결과 메조페이스가 생성되는 초기단계에 열분해, 탈수소화 반응이 급속히 일어나, 휘발분 함량의 감소와 C/H비의 증가폭이 크며 이때 피치 구성성분의 중, 축합과정이 진행되어 형성된 다환 방향족 화합물이 상호 적층되어 메조페이스의 핵을 형성하며, 메조페이스의 자체 성장단계까지 진행되나, 약 20 area% 이상의 함량에서는 일부 핵이 계속 생성되지만 주로 합체에 의해 메조페이스가 성장하므로 화학적 조성의 변화가 크지 않음을 알 수 있다.

3-3. 메조페이스 함량과 벤젠 불용분 및 β -resin의 변화

벤젠 불용분은 피치 구성성분이 열처리에 의해 중, 축합과정을 거쳐 메조페이스로 전환되기 전에 생성되는 것으로서[14], Fig. 12에 벤젠 불용분과 메조페이스의 함량의 관계를 나타내었다. 그림에서 보면, 메조페이스 함량이 증가함에 따라 벤젠 불용분은 증가하며, 특히 메조페이스 함량이 적을 때 벤젠 불용분은 급격히 증가하며 점차 증가속도는 둔화된다. 즉 피치의 구성성분이 벤젠 불용분으로 전환된 후 점차 메조페이스로 전환됨을 알 수 있다. 이 과정을 좀 더 상세히 살펴보기 위해 벤젠 불용분이며 퀴놀린가용분인 β -resin과 메조페이스와의 관계를 Fig. 13에 나타내었다. Whittaker와 Gridstaff[11]에 의하면 pitch \rightarrow β -resin \rightarrow mesophase의 단계를 거친다고 하였고, 또한 β -resin은 메조페이스를 형성하기에는 충분한 분자량을 가지지는 못하였으

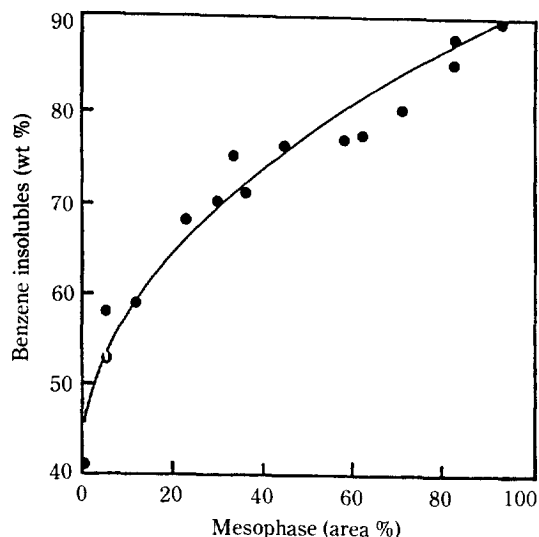


Fig. 12. Relation between content of benzene insolubles and mesophase.

나, 피치성분이 어느 정도 중, 축합된 상태의 성분으로서 메조페이스의 전구체(precursor)역할을 하며, Riggs[17]에 의하면 피치성분중 메조젠(mesogen) 성분으로 알려져 있는 것이다. Fig. 13에서 보면 처음에는 β -resin이 메조페이스보다 많이 생성되었으나 메조페이스 함량이 증가함에 따라 β -resin의 함량은 감소하고 있다. 즉 열처리 초기에는 β -resin의 생성속도가 빠르며 후기에는 β -resin과 메조페이스의 생성속도가 비슷해 짐을 보여준다. Sanada 등[12]이 여러 종류의

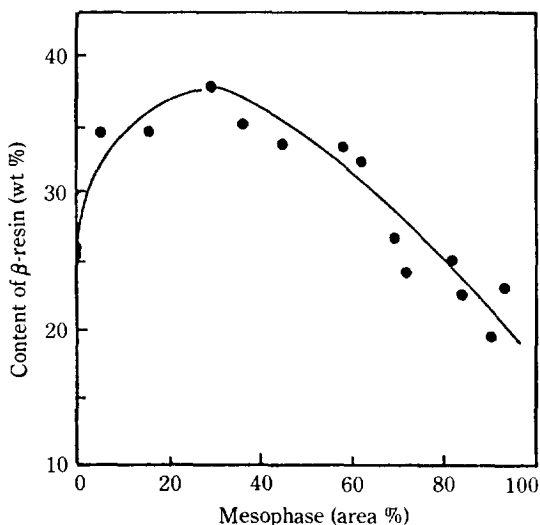


Fig. 13. Relation between content of β -resin and mesophase.

핏치에 대한 실험결과에서도 석탄 타르 핏치와 납사 타르 핏치는 이와 동일한 경향을 나타내며 Fig. 13에서 보는 것처럼 석탄 타르 핏치로부터 메조페이스의 생성은 메조젠[17]이 일정한 농도 이상이 될 때 급격히 이루어지는 현상을 보여준다.

4. 결 론

Primary Q.I를 제거한 석탄 타르 핏치를 410-450°C에서 열처리하였을 때 생성되는 메조페이스와 제반 물성을 조사한 결과 다음과 같은 사실을 알았다.

1. 지금까지 메조페이스 정량법으로 이용된 Q.I의 함량과 광학적인 이방성인 메조페이스의 함량과는 큰 차이를 보였으며, 열처리 초기에는 Q.I의 생성이 빨랐으며, 후기에는 메조페이스 생성이 빨랐다.

2. Q.I와 메조페이스 생성속도는 1차식으로 나타났고, 활성화에너지는 각 36.6 Kcal/mole과 58.5 Kcal/mole이었다.

3. 열처리 초기에 생성되는 Q.I는 등방성 secondary Q.I였으며, primary Q.I와는 달리 메조페이스 성장과정에 영향을 미치지 않았다.

4. 휘발분 함량과 C/H비는 메조페이스 생성 초기에 크게 변하며 합체 과정에서는 큰 변화를 나타내지 않았다.

REFERENCES

1. Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: Chemistry and

Physics of Carbon, Vol. 4, p. 243 (P.L. Walker Jr., ed.) Dekker, New York (1968).

2. Yamada, Y., et al.: 12th Biennial Conf. on Carbon, American Carbon Soc., Pittsburgh, p. 271 (1975).

3. Honda, H., et al.: *Carbon*, **8**, 181 (1970).

4. Eser, S. and Jenkins, R.G.: 16th Biennial Conf. on Carbon, American Carbon Soc., San Diego, p. 98 (1983).

5. Chwastiak, S. and Lewis, I.C.: *Carbon*, **16**, 417 (1978).

6. Park, Y.D., et al., *J. of Mat. Sci.*, **21**, 424 (1986).

7. Park, Y.D., et al.: *J. of Fuel Soc., Japan*, **64**, 1010 (1985).

8. Marsh, H., Latham, C.S., and Gray, E.M.: *Carbon*, **23**, 555 (1985).

9. ASTM D-2317-66 and ASTM D 2318-16.

10. Brown, J.K.: *J. Chem. Soc.*, 144 (1955).

11. Whittaker, M.P. and Gridstaff, L.I.: *Carbon*, **10**, 165 (1972).

12. Sanada, Y., et al.: *Fuel*, **52**, 143 (1973).

13. Park, Y.D., Oya, A., and Otani, S.: *Fuel*, **62**, 700 (1983).

14. Sanada, Y., et al.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **16**, 409 (1973).

15. Chari, S.S., Bhatia, G., and Aggarwal, R.K.: *J. of Scientific & Industrial Res. India*, **37**, 502 (1978).

16. Marsh, H., Atkins, C., and Lathan, C.: 16th Biennial Conf. on Carbon, American Carbon Soc., San Diego, p. 74 (1983).

17. Riggs, D.M.: Ph.D. Dissertation, Rensselaar Polytechnic Institute, Troy, New York (1979).