

질산증기에 의한 석유계 등방성핏치섬유의 안정화

이진기 · 인세진 · 이덕우 · 이보성 · 유승곤

충남대학교 화학공학과
(1990년 6월 13일 접수, 1990년 9월 15일 채택)

Stabilization of the Isotropic Pitch Fibers Drived from Petroleum with Nitric Acid Vapor

J.K. Lee, S.J. In, D.W. Lee, B.S. Rhee and S.K. Ryu

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National Univ.
(Received 13 June 1990; accepted 15 September 1990)

요 약

탄소섬유 제조시 안정화공정의 온도를 낮추고, 시간을 단축하고자 질산증기를 산화제로, 질소를 운반 기체로 사용하여 석유계 등방성핏치섬유를 산화하였으며, 그 결과를 공기산화에 의한 결과와 비교하였다. 질산증기 산화결과, 85°C에서 20분 이내에 핏치섬유의 안정화가 완전히 이루어져 1000°C에서 탄화할 때 섬유형상이 그대로 유지되었다. 산화섬유내에는 카보닐기와 니트로기가 새로 생성되었다. 한편, 산화가 안된 섬유의 중앙 부근은 탄화하는 동안 등방성조직이 이방성조직으로 전환되었다.

Abstract—Nitric acid vapor was used to oxidize the isotropic pitch fibers for reduction of stabilization temperature and time, and the results were compared to those of hot air oxidation method. The pitch fibers were completely stabilized by nitric acid vapor within 20 minutes at 85°C. Carbonyl and nitro groups were observed in the stabilized fiber. This fully stabilized fiber was sustained its shape during the carbonization at 1000°C. On the other hand, the isotropic structure of the fiber core insufficiently stabilized was converted to an optical anisotropic structure during carbonization.

1. 서 론

탄소섬유 제조과정 중에서 안정화공정은 고온탄화시 섬유의 형상을 그대로 유지하도록 가용성핏치섬유를 불용화처리하는 단계로서 최종적으로 얻어지는 탄소섬유의 성질 및 제조비용에 큰 영향을 미치는 중요한 공정이다[1].

핏치섬유의 안정화는 주로 방사온도 미만의 뜨거운 공기에 의한 산화처리를 통해 이루어지는데 핏치섬유의 화학적 구조는 한정된 분자크기의 판상 방향족성 탄화수소로 되어 있어 이 온도에서 안정화 반응이 매우

느리게 일어난다[2].

이와 같은 핏치의 낮은 반응성은 안정화단계에 있어서 장시간을 요하는 문제점으로 나타난다. 이 문제점을 해결하기 위해서 원료핏치의 열처리조건을 달리 하거나, 첨가제를 넣어 핏치를 화학적으로 전환시킴으로서 연화점을 상승시키거나[3-5], 방사온도를 조절하여 핏치섬유의 조직을 변화시킴으로써 산화제의 확산속도를 가속화하거나[6], 용제를 사용하여 핏치섬유 속의 저분자량 성분을 추출하거나[2], 산화제를 활성화, 또는 더 강력한 산화제를 사용하는 방법[7-10] 등에 관한 연구가 이루어지고 있다. 이들 방법 중 앞의 세

Table 1. Characteristics of isotropic pitch fiber

Solvent extraction (wt%)				Elemental analysis (wt%)				C/H mole ratio	Softening point (°C)	Diameter (μm)
Q.I. ^(a)	T.I. ^(b)	B.I. ^(c)	H.I. ^(d)	C	H	N	O			
0.61	34.6	40.8	90.4	94.5	5.50	—	—	1.43	239	15 ± 2

^(a)Quinoline insoluble, ^(b)Tetrahydrofuran insoluble, ^(c)Benzene insoluble, ^(d)Hexane insoluble

가지는 각각 방사성의 저하, 핏치섬유내 분자간 결합의 약화 및 저밀도화로 인한 탄소섬유의 물질저하와 같은 한계성을 내포하고 있다.

그러므로 보다 효율적으로 저온에서 단시간내에 핏치섬유를 안정화할 수 있는 산화제를 찾는 것이 필요하다. 그 동안 공기 이외에 보고된 핏치섬유 산화제로서는 산소, 오존, 이산화질소, 과산화물 및 염소[7], 삼산화황[8], 황산[9], 그리고 염화수소[10] 등이 있었다. 그러나 이들의 연구결과는 공기를 산화제로 사용하는 경우보다 안정화공정을 크게 개선시키지는 못하였다.

핏치섬유의 안정화를 목적으로 질산을 사용한 연구는 지금까지 발표된 바 없다. 그러나, 탄소체를 위한 연구들, 즉 Aqua-mesophase의 제조[11, 12], 석탄타르의 중합[14] 및 Acenaphthylene과 Steam cracker tar로부터 유도된 mesophase 핏치의 불용화처리[13]에서 액상질산이 중합제 및 산화제로 사용된 바 있다.

탄소섬유 제조용 핏치섬유는 극히 가늘고, 강도가 매우 작으므로 액체상태의 산화제와 직접 접촉시켜 반응시킬 경우 섬유가 쉽게 끊어지므로 안정화가 된 다할지라도 긴 형태의 탄소섬유를 제조하기가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 등방성탄소섬유 제조시 안정화공정의 온도를 낮추고, 시간을 단축하고자 농질산을 증발시켜 기체상태인 질산증기를 산화제로 사용하고, 질소를 운반기체로 사용하여 핏치섬유를 산화하였다. 핏치섬유의 안정화여부는 이렇게 안정화된 산화섬유를 일정한 조건에서 탄화한 후 탄화된 섬유의 단면조직을 관찰함으로써 확인하였다. 또한 공기로서 안정화하는 방법과 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에 사용한 등방성핏치섬유는 정유공장에서 부산물로 생산되는 납사분해잔사유(Naphtha cracking bottom oil)를 개질하여 만든 등방성핏치를 피스톤식 방사기(steel spinneret : 0.3 mm D×25 hole 부착)로써 용융방사한 것으로 안정화실험을 위하여 90 mm

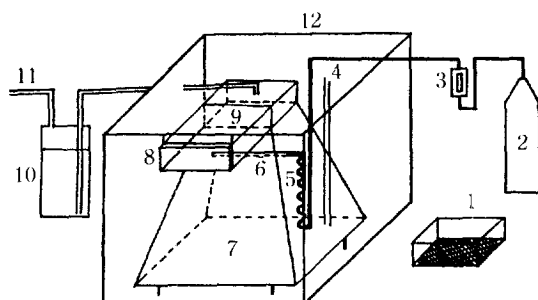


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Sample case
2. N₂ bomb
3. N₂ flowmeter
4. Acid inlet
5. N₂ preheating zone
6. Gas distributor
7. Evaporator
8. Sample case inlet
9. Reaction zone
10. Acid absorption zone
11. Exhausted-gas outlet
12. Constant-temp. water bath

길이의 절단하여 사용하였다. 핏치섬유의 물성은 Table 1에 나타내었다. 산화제로는 b.p. 85°C인 62% 질산(시약용)을 기화시켜 사용하였고, 운반기체로는 질소(공업용, 99.9%)를 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

2-2-1. 질산증기에 의한 산화

질산증기에 의한 핏치섬유의 산화장치는 항온조내에 설치하였으며, Fig. 1에 그 개략도를 나타내었다. 질산통의 부피는 0.635리터이고, 핏치섬유를 넣는 시료통의 바닥은 질산증기와 핏치섬유의 접촉을 원활하게 하기 위해 스테인레스 스틸 망(60 mesh)을 부착하였다. 증발되어 올라온 질산증기가 응축되어 시료통 속으로 떨어지는 것을 방지하기 위하여 기체배출구 위까지 항온시켰다. 질소주입관에는 질소유량계(KOJIMA MODEL 1600)를 부착하여 유입되는 질소의 양을 조절하였고, 질산증기와 혼합되기 전에 질산온도와 같아지도록 예열하였다. 반응기의 모든 재질은 물과 강산에 부식되지 않는 스테인레스 스틸을 사용하였다.

운반기체인 질소를 사용하지 않고 산화시킬 경우 85

°C로 유지되고 있는 항온조내 질산통 속에 액체질산 200 ml를 투입구를 통해 넣고, 항온조 온도에 도달될 때까지 기다렸다가 건조시킨 핏치섬유 일정량을 시료통에 담은 후 시료통 삽입구를 통해 삽입하였다. 시간에 따라 질산증기의 농도가 변하지 않도록 비등점 온도에서 반응시켰다. 5 내지 30분 동안 질산증기에 노출시킨 후 꺼내어 40°C로 유지된 진공건조조내에서 30분간 건조시켜 반응하지 않고 묻어 있을 수 있는 질산을 제거한 후 무게를 측정하였다. 운반기체를 주입할 경우, 유량은 질소유량계로 조절하였으며, 핏치섬유 단위무게당 유속을 1.45 내지 5.80(l/min/g)까지 변화시키면서 질산증기와 혼합하도록 하였다. 균일한 혼합이 되도록 약 10분간 기다렸다가 위와 같은 방법으로 시료통을 삽입하고 안정화실험을 행하였다.

2-2-2. 공기에 의한 산화

공기에 의한 등방성핏치섬유의 산화는 500°C까지 가열할 수 있고, 공기가 자연대류할 수 있도록 고안된 전기로(BLUE M Co. AS 115)를 사용하여 행하였다. 일정량의 등방성핏치섬유를 전기로내에 수직으로 매달아 공기와 접촉을 좋게 하였으며, 공기산화조건은 열중량분석을 통하여 무게증가가 최대가 되는 점보다 10 내지 20°C 정도 낮은 온도를 선정하였다[15]. 즉, 2°C/min의 승온속도로 280°C와 290°C까지 가열한 후 30분과 60분씩 유지시켜 산화하였다.

2-2-3. 산화섬유의 탄화

산화섬유의 탄화장치는 1200°C까지 가열할 수 있는 수평관상로를 사용하였으며, 온도조절은 PID 온도조절장치(DAEJUNG Co. DTC-1502)로 하였다. 질소분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 가열한 후 이 온도에서 30분간 유지시켜 탄화하였다. 산화조건에 따른 탄소섬유의 조직변화를 관찰하기 위하여 모두 동일한 조건에서 탄화하였다.

2-3. 분석

섬유의 무게변화에 대한 백분율을 측정하기 위하여 0.1 mg까지 측정 가능한 분석천평(SARTORIUS 2432)을 사용하였다.

원소분석기(YANACO CHN CORDER MT-3)를 사용해 화학조성변화를 조사하였다. 이 때 산소원자에 대하여는 전체에서 탄소, 수소, 그리고 질소원소들의 중량비를 뺀 나머지 값으로 하였다.

산화된 핏치섬유의 관능기 변화를 알아보기 위하여 FT-IR (PERKIN ELMER MODEL 1750) 분석을 하였으며, 시료는 KBr과 200 : 1 비율로 혼합하였고, 30

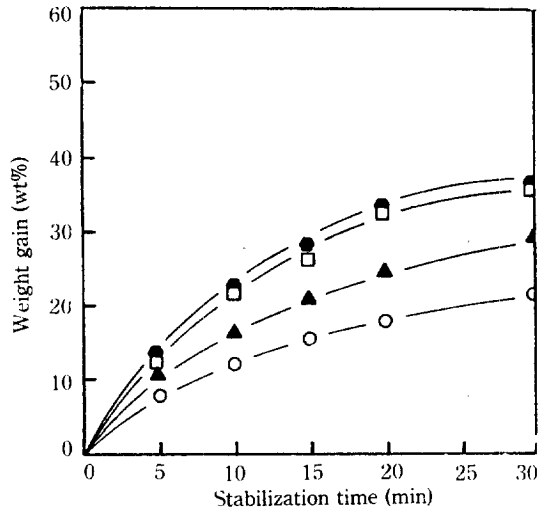


Fig. 2. Weight gain of pitch fibers with respect to stabilization time.

Flow rate of carrier gas (l/min/g): ○: 0, ▲: 1.45, □: 2.90, ●: 5.80

mg을 사용하였다.

탄소섬유의 단면조직은 폴리에스터수지(polyester resin)에 각 탄소섬유를 수직으로 경화시킨 후 연마하여 사진기가 부착된 편광현미경(polarized microscope, Leitz Orthoplan)으로 관찰 후 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 핏치섬유의 무게

방사된 핏치섬유의 안정화시간에 따른 무게변화를 핏치섬유의 단위무게당 운반기체 유속별로 Fig. 2에 나타내었다. 안정화시간이 길어짐에 따라 무게가 증가하였는데 이 무게증가는 산화제와 핏치섬유가 반응하여 새로운 관능기가 도입되었음을 의미한다. 그런데 20분 이상 산화시 무게증가폭이 매우 둔화된 결과로 나타났는데, 이는 핏치섬유의 산화가 거의 완료되었거나 과산화되고 있는 결과로서 등방성핏치섬유와 질산증기간에 반응성이 매우 کم을 시사한다.

안정화시간이 같을 경우 운반기체를 사용한 경우가 사용치 않은 경우보다 핏치섬유의 무게증가가 더 컸다. 또한 핏치섬유 단위무게당 운반기체 유속이 클수록 증가하였으나, 2.90(l/min/g) 이상에서는 그 증가폭이 매우 작았다. 이는 핏치섬유 단위무게당 운반기체 유속이 2.90(l/min/g) 이상이 되면 총 운반되는 산화제의 양은 많으나 유효하게 접촉할 수 있는 산화제의 양에는

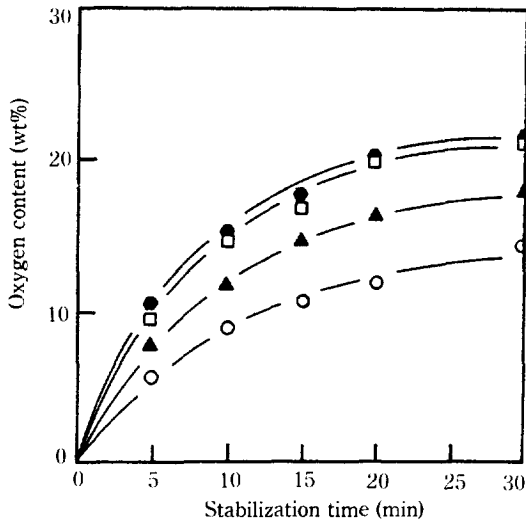


Fig. 3. Oxygen content of oxidized pitch fibers with respect to stabilization time.

Flow rate of carrier gas (l/min/g): ○: 0, ▲: 1.45, □: 2.90, ●: 5.80

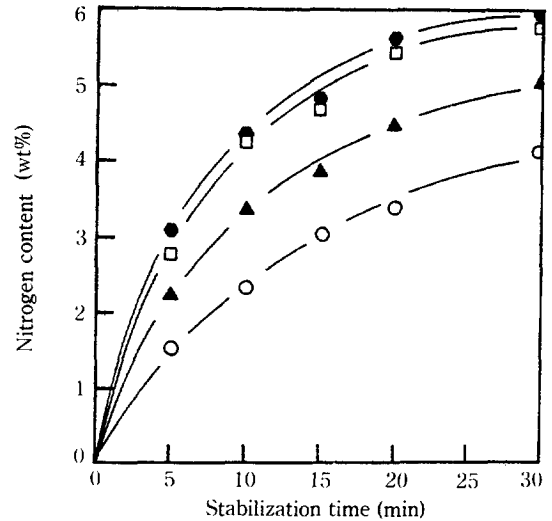


Fig. 4. Nitrogen content of oxidized pitch fibers with respect to stabilization time.

Flow rate of carrier gas (l/min/g): ○: 0, ▲: 1.45, □: 2.90, ●: 5.80

별변화가 없음으로 인하여 그 유속 이상에서는 안정화시간이 같을 경우 피치섬유의 무게증가가 매우 둔화되는 실험결과가 나온 것으로 생각된다.

3-2. 산화섬유의 성분

산화 전후 피치섬유를 원소분석한 결과 산화 전의 원료피치섬유에는 산소와 질소가 포함되어 있지 않았으나, 산화 후에는 이들이 상당량 새로 도입되었다. 안정화시간에 대한 이들 두 성분에 대한 변화는 Fig. 3과 4에 도식화하였다. 두 성분의 변화는 모두 무게변화의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다. 즉, 안정화시간이 길수록 N, O의 함량이 증가하다가 20분 이후 증가폭이 감소하였고, 피치섬유 단위무게당 운반기체 유속이 커짐에 따라 증가하나 역시 2.90(l/min/g) 이상에서는 증가폭이 매우 둔화되었다. 질산중기로 피치섬유를 산화 후 새로 도입된 원소인 N, O의 조성비 변화가 무게증가변화와 같은 경향을 보이는 것은 N, O 원소로 이루어진 관능기가 피치섬유내에 새로 생성되었음을 의미한다. 본 실험에서 질산의 농도는 운반기체의 유속과 관계되므로 Stirling과 Rand의 보문[13]에서 보고한 액상질산의 농도가 진할수록 Acenaphthylene계 mesophase pitch에 도입된 N, O의 함량이 증가하였다는 실험결과와 일치함을 알 수 있다.

안정화시간에 따른 C/H 몰비와 C/N 몰비의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 안정화시간이 길어짐에 따라 C/H

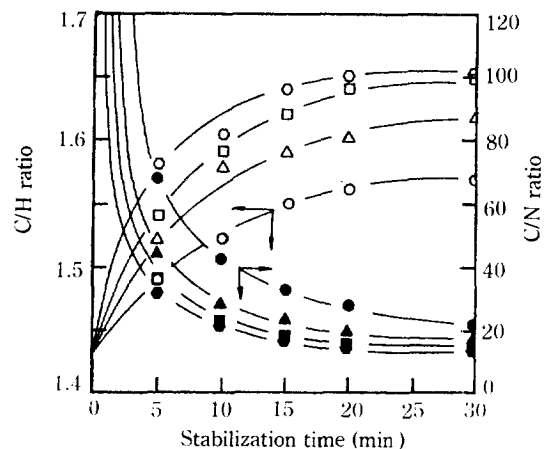


Fig. 5. C/H and C/N mole ratio of oxidized pitch fibers with respect to stabilization time.

Flow rate of carrier gas (l/min/g): ○: 0, ▲: 1.45, □: 2.90, ●: 5.80

몰비는 증가하고, C/N 몰비는 감소하였는 바, 이는 상대적으로 수소원자의 함량은 감소하고, 질소원자의 함량은 증가함을 뜻한다. 이와 같은 결과는 산화제가 수소원자를 분리시키고 새로운 관능기를 도입시켰기 때문이다.

3-3. FT-IR 분석

Fig. 6에는 원료피치섬유, 공기 중에서 안정화한 피

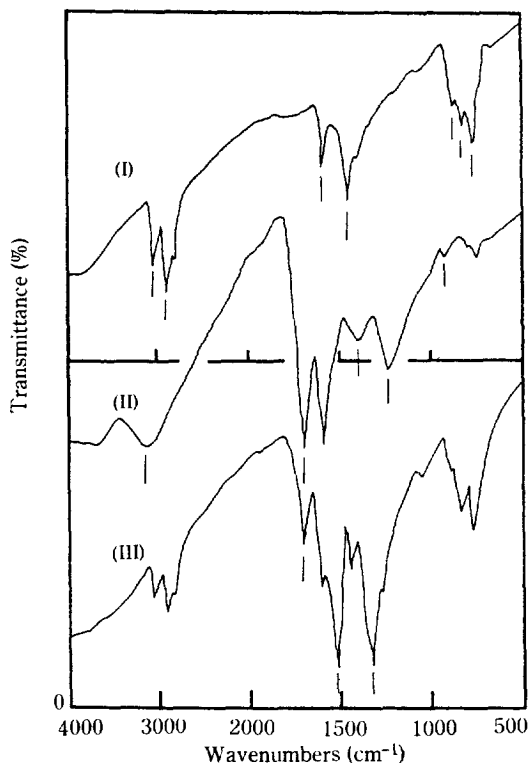


Fig. 6. FT-IR spectra of raw and oxidized pitch fibers.

(I) Raw, (II) Air, (III) Nitric acid

치섬유, 그리고 질산증기로 안정화한 핏치섬유들에 대한 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 원료핏치섬유에는 방향족고리화합물(1600 cm^{-1} ; 방향족 $\text{C}=\text{C}$ 신축, 3030 cm^{-1} ; $\text{C}-\text{H}$ 신축, $750\text{--}870\text{ cm}^{-1}$; 방향족고리의 $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ 굽힘)과 지방족사슬(1450 cm^{-1} ; $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, 2920 cm^{-1} ; 지방족 $\text{C}-\text{H}$ 신축)이 대표적으로 존재할 뿐 다른 특정한 관능기는 없었으나(Fig. 6I), 공기 중에서 안정화한 핏치섬유에는 카보닐기(1700 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ 신축)와 카복실기(3150 cm^{-1} 과 $1400, 910\text{ cm}^{-1}$; $\text{O}-\text{H}$ 신축 및 굽힘진동, 1240 cm^{-1} ; $\text{C}-\text{O}$ 신축)가 새로 도입되었으며[16](Fig. 6II), 질산증기로 안정화한 핏치섬유에는 카보닐기(1700 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}$ 신축)와 니트로기($1520, 1330\text{ cm}^{-1}$; 방향족 $-\text{NO}_2$ 비대칭 및 대칭 신축)가 새로 생성되었음[8, 14](Fig. 6III)을 알 수 있다. 즉, 핏치섬유를 공기 중에서 산화하면 카보닐기($\text{C}=\text{O}$)와 카복실기($-\text{COOH}$)가, 질산증기로 산화하면 카보닐기와 방향족탄소에 니트로기($-\text{NO}_2$)가 새로 생성된다.

본 실험에 사용된 등방성핏치는 여러 가지 화합물의

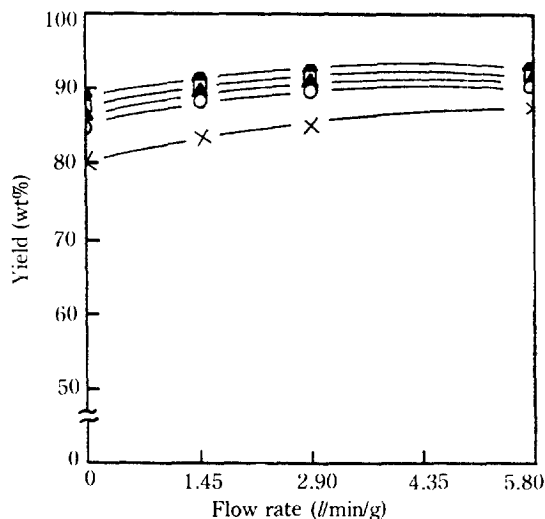


Fig. 7. Yields of carbonized fibers with respect to flow rate of carrier gas.

Stabilization time (min), \times : 5, \circ : 10, \blacktriangle : 15, \square : 20, \bullet : 30

혼합물이나 대체로 방향족고리에 알킬기가 결합된 구조를 갖고 있다[17](Fig. 6I). 벤젠고리에 붙어있는 알킬기는 전자-주게 효과(electron-releasing effect)를 유발하므로 벤젠고리를 활성화시켜 ortho, para 위치에 친전자성기(electrophilic group)의 치환을 보다 용이하게 한다[18]. 질산증기를 산화제로 사용한 경우 니트로기가 친전자성 치환기로 작용하였음을 알 수 있으며, 이 니트로기는 사슬에 붙어있는 수소원자보다 벤젠고리에 있는 수소와 치환되는 반응을 하였으며, 활성화기(activating group)인 알킬기의 도움으로 반응이 보다 쉽게 이루어짐으로 인해 무게증가 및 조성변화자료(Fig. 2-5)에서 나타났듯이 비교적 빠른 시간내에 산화가 이루어진 것으로 생각된다.

3-4. 탄화수율

원료 핏치섬유를 기준으로 하여 탄화 후 얻은 수율을 운반기체 유속변화에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. 공기산화의 경우 77 내지 82 wt%의 탄화수율이 얻어졌으나(Table 2), 질산증기로서 안정화 후 탄화한 경우는 운반기체를 사용하지 않은 경우를 제외하고는 83 내지 91 wt%의 수율로서 전자보다 5 내지 9 wt% 더 높았다. Iwahashi와 Sunami[14]는 coal tar 중합시 농질산을 첨가하였더니 탄화수율이 현저히 증가하였다고 보고하였다. 질산으로 산화된 핏치의 탄화수율이 이와 같이 높은 것은 산화시 생성된 관능기의 종류가 다르기 때

Table 2. Comparison of two methods

Air	Final temp. (°C)	280		290	
	Residence time (min)	30	60	30	60
	Total oxidation time (min)	160	190	165	195
	Carbonized yield (wt%)	82.2	81.8	79.8	78.0
Nitric acid vapor	Oxidation temp. (°C)	85			
	Total oxidation time (min)	5	10	15	20
	Carbonized yield (wt%)	84.3	87.0	88.0	90.7
	N ₂ flow rate	2.9 l/min/g of pitch fiber			

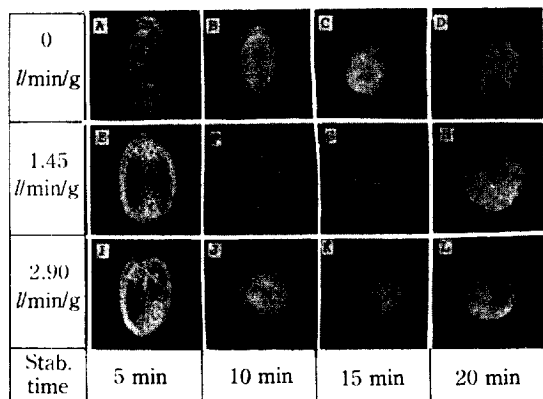


Fig. 8. Polarized-light microphotographs of cross-section of carbonized fibers.

문에 나타난 결과이다. 즉, 카보닐기($C=O$)와 카복실기($-COOH$)는 탄화시 CO 또는 CO_2 의 형태로 이탈[19]되는 반면에 니트로기($-NO_2$)는 NO 또는 NO_2 의 형태로 이탈되기 때문에 탄소성분의 손실이 적어서 탄화수율이 높은 것으로 판단된다.

안정화처리시간이 같을 경우 운반기체를 사용하지 않은 경우보다 사용한 경우가 수율이 높았으나, 운반기체의 유속에 대한 수율변화량은 그다지 크지 않았으며, 안정화처리시간에 따른 수율변화에 있어서는 처리시간이 길어질수록 증가하였다.

탄화수율의 변화와 Fig. 2에 나타난 무게증가 자료로부터 무게증가가 더 클수록 즉, 산화가 더 많이 진행된 경우가 그렇지 못한 경우보다 탄화수율이 높음을 알 수 있다. 따라서 탄화수율은 산화 정도와도 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

3-5. 탄화된 섬유의 단면조직

질산증기로 산화 후 $1000^\circ C$ 에서 30분간 탄화시킨 섬유들의 단면조직을 편광현미경으로 촬영하였으며, 이를 Fig. 8에 안정화조건별로 나타내었다. A-D는 운

반기체를 사용하지 않고 안정화 후 탄화한 섬유의 조직으로서, 5, 10, 15분 산화(Fig. 8A, B, C)하였을 때는 안정화가 미흡하여 탄화시 섬유의 형상이 변형되었으며, 특히 5분 산화(Fig. 8A)하였을 때는 인접한 다른 섬유들과 융착되는 현상을 보였다. 또한 20분 산화(Fig. 8D)하였을 때는 섬유의 표면이 갈라지는 현상이 나타났다. E-H 사진은 운반기체를 피치섬유 단위무게당 $1.45(l/min/g)$ 의 유속으로 흘려보내면서 산화 후 탄화한 경우인데 5분 산화(Fig. 8E)하였을 때는 섬유의 형상이 탄화과정에서 변형되었으나, 10, 15분 산화(Fig. 8F, G)하였을 때는 섬유형상이 그대로 유지되었으며, 20분, 산화(Fig. 8H)하였을 때는 표면이 갈라졌다. I-L은 운반기체 유속을 $2.90(l/min/g)$ 으로 조절한 경우로서 E-H와 비슷한 경향을 보이고 있다.

전체적으로 자세히 관찰해보면 미산화된 섬유의 중앙부근에 모자이크구조의 이방성조직이 관찰되고 있다. 이는 등방성조직이 탄화과정에서 이방성조직으로 전환된 것이며, 산화제가 미처 침투하지 못하여 조직을 고정시키지 못한 결과로서 산화시간이 길수록, 산화시간이 같을 경우는 피치섬유 단위무게당 운반기체유속이 클수록 이방성조직이 차지하는 면적은 줄어 들었다. 또한 산화시간이 20분일 때는 운반기체유속에 관계없이 모두 산화제가 섬유의 중심(약 $7.5 \mu m$)에까지 침투하여 이방성조직이 관찰되지 않았으며, 오히려 과산화되어 탄화시 섬유의 표면이 축방향으로 갈라졌고, 운반기체 유속이 클수록 그 정도는 더 심하였다. 이들 단면 조직 사진으로부터 산화제가 확산된 깊이를 알 수 있는 바, 이 깊이는 곧 산화된 피치섬유의 무게증가 및 성분변화와 밀접하게 연관된다. 즉, 무게증가가 클수록 산화제는 섬유의 중앙쪽으로 더 깊숙히 확산되었으며, 산화된 피치섬유 속에 질소와 산소의 함량이 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 2에는 일반적으로 사용되는 공기로써 피치섬유를 안정화한 후 탄화한 경우와 비교하기 위하여 두

방법에 대한 안정화온도, 총 안정화시간 및 탄화수율을 나타내었다. 질산증기를 핏치섬유의 산화제로 사용할 경우 안정화시간이 약 1/10로 단축되었고, 안정화온도는 약 200℃ 정도 낮출 수 있었으며, 또한 탄화수율이 5 내지 9 wt% 증가하였다.

이상의 실험결과로 보아 질산증기는 등방성핏치섬유를 안정화하는데 있어서 효과적인 산화제임을 알 수 있다. 이후 산화섬유의 탄화에 대하여 더 연구할 예정이다.

4. 결 론

핏치계 등방성탄소섬유를 제조하는데 있어서 가장 중요한 단계인 안정화공정을 개선하기 위한 일환으로 지금까지 사용되고 있는 공기산화 대신에 질산을 기화하여 등방성핏치섬유를 산화시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 산화된 핏치섬유내에 카보닐기($C=O$)와 니트로기($-NO_2$)가 새로 생성되었다.
2. 지름 약 15 μm 정도의 등방성핏치섬유는 85℃에서 20분 이내에 완전산화되어, 공기중에서 2℃/min로 280-290℃까지 승온후 이 온도에서 30-60분 동안 산화하는 것보다 1/10로 산화시간 단축, 200℃ 정도 산화 온도 강하 및 5 내지 9 wt% 정도 탄화수율이 증가되었다.
3. 산화가 안된 섬유 중앙부근은 탄화시 등방성에서 광학적 이방성으로 조직이 전환되었다.

REFERENCES

1. Kasuh, T. and Marsh, H.: 4th Int. Carbon Conf., Baden-Baden, 626 (1986).
2. Park, Y.D., Mochida, I. and Matsumoto, T.: *Carbon*, **26**(3), 375 (1988).
3. Donnet, J.B. and Bansal, R.C.: "Carbon Fibers", Marcel Dekker Inc., New York, 42 (1984).
4. Mochida, I., In, S.J., Rhee, B.S., Korai, Y. and Nakamura, M.: Ext. Abst. of 19th Conf. on Carbon, Pennstate, 136 (1989).
5. Fitzer, E. and Liu, G.: Ext. Abst. of 19th Conf. on Carbon, Penn., 254 (1989).
6. Ma, A.C., Chen, S.H. and Diefendorf, R.J.: Ext. Abst. of 19th Conf. on Carbon, Pennstate, 128 (1989).
7. Donnet, J.B. and Bansal, R.C.: "Carbon Fibers", Marcel Dekker Inc., New York, 40 (1984).
8. Japan patent, 48-42696 (1973).
9. Japan patent, 52-33210 (1977).
10. U.S. patent, 3, 529,934 (1970).
11. Fujii, M., Yamada, Y., Imamura, T. and Honda, H.: Ext. Abst. of 18th Conf. on Carbon, Worcester, 405 (1987).
12. Ariwahjoedi, B. and Rand, B.: Ext. Abst. of 19th Conf. on Carbon, Pennstate, 138 (1989).
13. Stirling, C.A. and Rand, B.: Int. Conf. on Carbon, New Castle-on-Tyne, 22 (1988).
14. Iwahashi, T. and Sunami, Y.: Ext. Abst. of 18th Conf. on Carbon, 395 (1987).
15. 本田, 英昌, 小林, 和夫: "ハイテク 炭素材料", 工業調査會(1987).
16. Kasuh, T. and Marsh, H.: Int. Conf. on Carbon, New Castle-on-Tyne, 452 (1988).
17. Lee, G.D.: "Effect of Heat Treatment Temperature and Time During the N.C.B. Oil Transformed into Mesophase Pitch", Master Dissertation, Chungnam Nat. University, Daejeon, (1989).
18. Morrison, R.T. and Boyd, R.N.: "Organic Chemistry", 3rd ed., Allyn and Bacon Inc., Boston, 385 (1973).
19. Michael, H. and Harald, W.: Int. Conf. on Carbon, New Castle-on-Tyne, 404 (1988).