

콜타르 핏치로부터 전환된 메조페이스의 함량에 따른 특성

박병배[†] · 이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 12월 5일 접수, 1998년 2월 6일 채택)

On Characteristics with Contents of Mesophase Transformed from Coal Tar Pitch

Byungbae Park[†] and Bosung Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received 5 December 1995; accepted 6 February 1998)

요 약

콜타르 핏치를 온도와 질소주입속도를 공정변수로 하여 시간별로 열처리할 때, 메조페이스로 전환되는 과정을 관찰하여 이들 변수에 따라 나타나는 탄화특성, 메조페이스 함량 증가 과정과 함량에 따른 단계별 특성을 조사하였다. 처리온도와 질소주입속도에 따라 메조페이스로 전환되는 양상은 큰 차이를 보였다. 처리온도는 높을수록 쉽게 메조페이스로 전환되지만 용매에 대한 용해도가 떨어지고 용융온도도 높다. 질소주입속도에 따라서는 일정한 범위(120 cm/sec)까지는 주입속도에 따라 메조페이스 형성에 도움을 주지만 그 이상에선 별 영향이 없었다. 처리온도와 질소주입속도에 따라 메조페이스함량이 QI함량과 일치하지 않았다. 메조페이스 함량에 따른 β -resin(BI-QS)성분의 양은 열처리 온도에 따라서는 메조페이스 함량이 약 15-40 vol%를 경계로 증가하다 감소하였고 처리온도가 낮을수록 높은 값을 나타내며, 질소 주입속도에 따라서는 20 vol%를 경계로 증가하다 일정한 값을 가지며 주입속도가 낮을수록 높은 값을 나타냈다. 메조페이스 함량에 따른 원소비(C/H)는 질소 주입속도보다는 처리온도에 의존하였으며, 메조페이스 핏치는 비뉴턴성 유체 거동을 보였으며 메조페이스 함량에 따른 유동도에 따라 점도분포를 나타내었다. 따라서, 메조페이스로 전환시 온도는 낮을수록 질소주입속도는 일정범위를 갖는 것이 우수한 성질의 메조페이스 제조에 필요하다.

Abstract—When mesophase pitches were prepared from coal tar pitch by heat treatment with temperatures and superficial velocity of N₂ gas respectively, carbonization characteristics, transforming course and step process characteristics according to mesophase contents were investigated. Types of transforming mesophase were very different on heating temperature and superficial velocity of N₂ gas. At higher temperature, forming rate of mesophase was high, but solubility by solvent and melting temperature decreased and became high, respectively. The mesophase contents increased by superficial velocity of N₂ gas(below 120 cm/sec), but after that, even though superficial velocity of N₂ gas increased, there was no effects on transforming mesophase. The mesophase contents in pitches heat-treated did not agree with QI contents. On the other hand, the amount of β -resin was the highest at 15-40 vol% of mesophase contents and became higher as treating temperatures decreased, considering on blowing rate of N₂ gas, that was the highest at 20 vol%, after that, became constant and higher as blowing rate decreased. It is found that atomic ratio(C/H) was dependent not on superficial velocity of N₂ gas but heat-treating temperatures. Moreover, mesophase pitch behaved as typical non-newtonian fluids and showed viscosity variation for the fluidity according to mesophase contents. So, preparing mesophase of superior property was needed lower temperature and optimum ranges of superficial velocity of N₂ gas on transforming mesophase.

Key words: Mesophase Content, Carbonization, β -Resin, Coal Tar Pitch

1. 서 론

핏치의 초기탄화(350-500 °C)에 의한 석유와 석탄 핏치 및 방향족

탄화수소들을 열분해시킴으로 인해 생성되어지는 메조페이스는 다환 방향족 고분자로 구성되어 있으며 탄성, 전기적, 열적 특성이 우수하므로 고성능 탄소섬유[1, 2], 축연전극용 침상 코크스(needle cokes)[3] 및 바인더 핏치(binder pitch)[4] 등의 용도로 사용되고 있다.

핏치의 초기 탄화에 따른 메조페이스 형성의 거동에 관해서는 1965

[†]E-mail: bbpark@hanbat.chungnam.ac.kr

년 Brooks와 Taylor[5]에 의해 광학적 이방성을 나타내는 메조페이스 구조의 배향과 구조가 제안된 이래 메조페이스에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[6, 7]. 메조페이스가 초기탄화시 생성되어 지는데 중요한 영향을 미치는 것은 원료의 조성 및 열처리 조건에 따른다.

Honda 등[8]은 원료 물질의 종류에 따라 탄화 초기에 열적으로 반응성이 큰 성분들은 메조페이스로 전환되면서 fine mosaic 조직을 가지며 반면에 열적으로 안정한 성분들은 coarse 또는 fibrous 조직을 갖음을 보고하였고, Whittaker 등[9]은 메조페이스의 전환 바로 전단계의 성분들이 β -resin(벤젠에는 불용이며 퀴놀린에는 가용인 성분)임을 밝혔고, Goodarzi 등[10]은 승온속도에 따른 이방성 조직은 승온속도가 클수록 쉽게 발전하지만 점도가 급상승하여 결합이 있음을 보고하였고, Makabe 등[11]은 감압하에서 핏치를 열처리하였을 때 저분자 물질이 급격히 계외로 방출되어 핏치의 유동성이 낮아지므로 메조페이스 구조가 이후 결합이 있는 모자이크(mosaic)구조가 생성된다고 보고하였으나 Park 등[12]은 메조페이스 형성을 방해하는 저분자 성분이 효과적으로 방출되어 핏치의 과축 및 과분해가 억제되기 때문에 용해도가 크고 연화점이 낮은 메조페이스를 제조할 수 있다고 하였다. 또한 Dickakian[13]은 N_2 -blowing 속도를 크게 하면 메조페이스 형성에 참여하지 않는 성분이 계외로 방출되므로 높은 광학적 이방성을 갖는 메조페이스가 생성된다고 보고하였다. 이처럼 여러 열처리 조건에 따른 메조페이스 형성거동은 핏치의 유동도 변화와 메조페이스 농축에 따라 달라진다.

이처럼 메조페이스를 포함한 핏치로 고품질의 인조탄소재료의 제조는 적당한 열처리조건에 따른 메조페이스 함량 변화가 중요한 요소이므로 이들의 특성에 대한 정한 이해를 필요로 한다. 하지만 위의 연구들은 주요 공정변수들을 종합하여 나타내지 못했고, 초기에 메조페이스가 생성되어 점차 함량이 증가함에 따른 과정이나 각 단계별 특성에 대해서는 이해가 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구는 석탄 타르 핏치를 각 열처리 조건에 따라 처리하면서 탄화특성을 관찰하고 이에 따라 나타나는 메조페이스의 함량별 특성을 규명하는데 목적을 두고 있다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서 메조페이스 핏치 제조를 위해 사용된 재료는 석탄 타르 핏치를 THF(tetrahydrofuran)로 용매 추출하여 얻은 THF가용 성분이다. 원료 석탄 타르 핏치에는 메조페이스 성장과 합체를 방해하는 것으로 알려진 일차 QI(Primary Quinoline Insoluble)가 5.4% 정도가 있기 때문에 이것을 제거하기 위해서 THF용매 추출을 실시하였다. 이들의 물성치를 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험방법

THF에 가용인 원료 핏치 30g을 Fig. 1에 나타낸 반응기안에 넣고 질소분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 원하는 온도(430, 450, 470

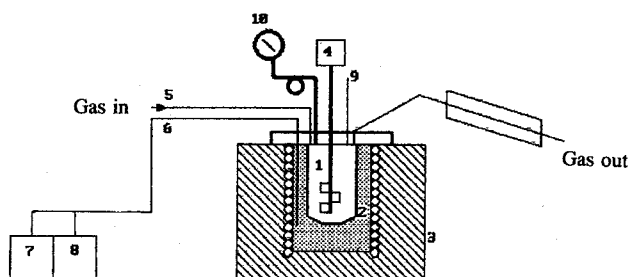


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------|--------------------|
| 1. Reactor | 6. Thermocouple |
| 2. Copper block | 7. Recorder |
| 3. Furnace | 8. PID controller |
| 4. Motor | 9. Valve |
| 5. N_2 gas in | 10. Pressure gauge |

°C)까지 승온한 후 이때를 반응시간 0으로 하여 시간별로 열처리하였다. 이때 교반기의 속도는 100 rpm으로 고정하였으며 반응기내의 핏치가 충분히 용융되었다고 여겨지는 250 °C부터 교반을 시작하였고 질소는 반응기내에 남아있는 공기를 제거하기 위해 가열하기 전부터 주입시켰으며 반응이 끝날 때까지 반응기 바닥을 통해 0.3 l/min (superficial velocity, $V_0=35$ cm/sec)으로 유지하였다. 반응이 끝난 후에는 2 °C/min의 냉각속도로 실온까지 냉각한 후 시료를 채취하였다.

질소 주입속도에 따른 메조페이스 형성거동을 알아보기 위하여 질소 주입속도를 변화시키며 상압에서 열처리하였다. THF가용 원료 핏치 30g을 반응기안에 넣고 5 °C/min의 승온속도로 450 °C까지 승온한 후 질소 주입속도를 0.8-1.2 l/min(superficial velocity, V_0 : 95-140 cm/sec)범위에서 변화시키며 각각에 따라 시간별로 열처리하였다. 이때 교반속도는 100 rpm으로 고정하였고 반응이 끝난 후는 상압열처리 방식과 같은 방법으로 냉각하였다.

열처리된 핏치의 메조페이스 함량을 결정하기 위해서 사진촬영법과 고온 원심분리법을 이용하였다. 사진촬영법은 열처리된 시료 각 부위별 핏치를 수지에 embedding하고 여러 부분을 사진촬영한 다음 트레이싱(tracing)기법을 이용하여 각 영역의 질량비를 측정하였다. 고온원심분리법은 고온 원심분리용 원통형 노에서 질소를 노의 내부에 2 l/min의 속도로 흘려보내 불활성 분위기를 유지하고 시료는 약 10g 정도를 내열용 유리관에 넣고 시료컵에 넣어 원심분리 장치에 장착한 뒤 5 °C/min의 승온속도로 330 °C 올리면서 핏치가 녹았다고 생각되는 250 °C부터 원심력을 주었고 330 °C에서 0.5 hr동안 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상압열처리에 의한 메조페이스 함량 및 특성

열처리에 의한 핏치의 조성 변화를 알아보기 위하여 각종 용매를 이용한 핏치의 용해도 측정이 많이 이용되고 있다. Fig. 2는 THF가 용성분인 원료 핏치를 430-470 °C의 온도 범위에서 열처리 시간을 달리하였을 때 생성된 메조페이스 핏치의 BI(Benzene Insoluble), QI(Quinoline Insoluble) 함량 변화를 나타낸 것이다.

전체적으로 BI, QI 함량은 일정처리 온도에서 처리시간이 길어질수록 증가하였고 처리온도가 높을수록 이들의 증가폭은 매우 크게 나타났다. 430 °C에서는 BI, QI 생성속도가 초기에는 느리게 중간에는 급격히 후기에는 다시 완만해 지는 S자 형태를 나타내며 450 °C와 470 °C의 경우는 초기에는 급격히 증가하나 후기에는 완만한 형태의 C자형을 이룬다. 이것은 430, 450 °C보다 470 °C의 높은 온도에서 열처리시 저분자 휘발성 성분들이 반응 초기부터 쉽게 계외로 방출되며 열분해 반응이 열중합 반응보다 우선적으로 일어남을 알 수 있다.

Table 1. Properties of precursor pitches

	Solubility(wt%)		Atomic ratio(C/H)	S.P. (°C)	Tg (°C)	M.C. (vol%)
	BI	QI				
Raw	27.68	5.4	1.79	120.7	54.59	–
THF extracted	17.90	–	1.72	107.9	51.38	–
BI : Benzene Insoluble			QI : Quinoline Insoluble			
S.P. : Softening Point			Tg : Glass transition temperature			
M.C. : Mesophase Content						

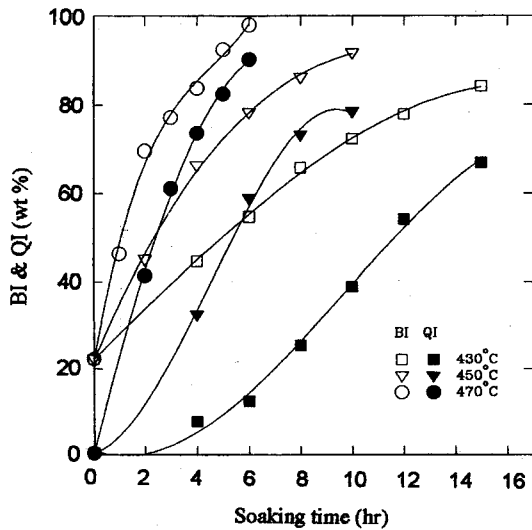


Fig. 2. Variation of benzene and quinoline insoluble in pitches heat-treated at different temperatures.

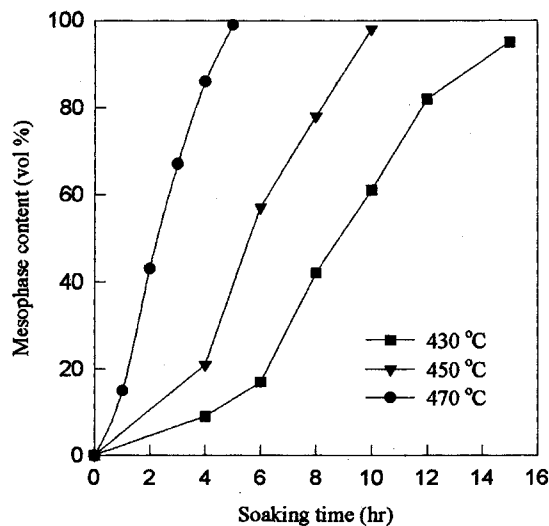


Fig. 3. Variation of mesophase content at different treating temperatures.

그러나 온도에 따른 열처리 시간을 변화시켰을 때의 용해도 측정이 정확한 메조페이스 함량과의 관계를 나타내는 것은 아니며 단지 경향성만을 나타내 주기 때문에 정확한 메조페이스 함량과 용해도의 관계를 알 수 없다.

따라서 메조페이스 핏치의 열처리 온도와 시간에 따른 메조페이스 함량 변화를 알아보고 이에 따른 용해도의 변화를 알아보기 위하여 Fig. 3에 메조페이스 함량 변화를 나타내었다. 정확한 메조페이스 함량을 결정하기 위한 방법으로 편광 현미경 관찰법과 고온 원심분리법을 사용했는데, 편광현미경 관찰법은 메조페이스 함량이 15-70 vol% 정도인 핏치에 대해서는 측정오차가 크고 고온원심분리법은 열처리에 따라 메조페이스 함량이 커질수록 메조페이스와 등방성간의 밀도차가 작아져 메조페이스와 등방성이 완전히 분리되지 않기 때문에 각각 메조페이스 함량 70 vol% 이상에선 편광현미경법, 이하에선 고온원심분리법이 적절하였다.

Fig. 3의 430 °C, 450 °C에서는 각각 6 hr과 4 hr까지는 메조페이스 함량이 완만하게 증가하다가 그 이상에선 급격히 증가하며 80 vol% 이상에서는 다시 완만한 증가를 보여준다. 하지만 470 °C에서는 시간

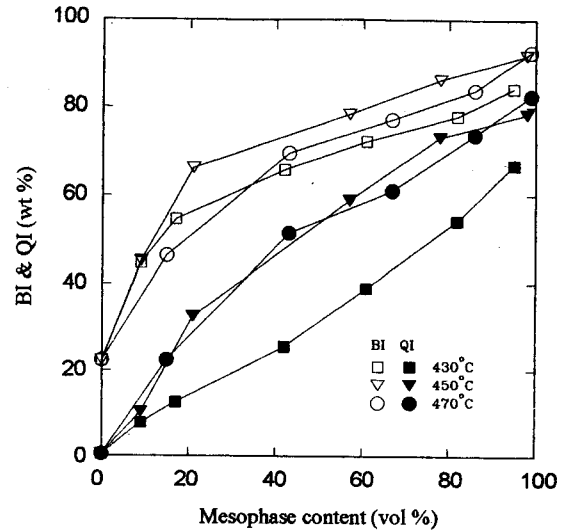


Fig. 4. Relationship between benzene and quinoline insolubles and mesophase content for different treating temperatures.

에 따라 메조페이스 함량이 계속적으로 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 높은 온도일수록 메조페이스로 전환이 용이한 mesogen 성분 즉 메조페이스로 이르기 바로 전 상태의 물질들이 더 빠르게 그리고 다량으로 생겨나기 때문일 것이다. 각 온도에 따라 거의 100 vol%의 메조페이스 함량을 보이는 시간은 각각 430 °C(15 hr), 450 °C(10 hr), 470 °C(5 hr)로 470 °C에서는 430 °C 보다 3배 빠르게 나타났다.

Fig. 4에 열처리된 핏치내의 메조페이스 함량에 따른 벤젠 및 퀴놀린 불용분의 함량을 나타내었다. 메조페이스를 형성하는 성분이 퀴놀린에 대한 용해성으로부터 고찰되어 많은 경우 QI성분과 일치한다고 생각해 왔었다[14]. 하지만, 메조페이스가 퀴놀린 보다도 용해력이 약한 벤젠, THF 및 피리딘과 같은 용매에도 녹는 것으로 밝혀졌다[15]. Fig. 4에서도 메조페이스 함량이 QI성분과 일치한다면 같은 값을 갖는 그림의 대각선을 따라 증가해야 할 것이다. 하지만 낮은 온도(430 °C)에서는 메조페이스 함량보다 낮은 QI함량을 보이고 450과 470 °C에서는 메조페이스 함량이 약 57 vol% 이하에서는 메조페이스 함량보다 핏치내의 QI함량이 많고 그 이상에서는 더 적게 나타났다. 이것은 메조페이스 생성 초기에 저분자 물질들이 급격한 계외 배출되면서 메조페이스 생성보다는 QI함량 증가에 기여한 것으로 생각된다. 그러므로 메조페이스 함량이 QI함량과 같지는 않다.

열처리된 핏치를 구성하는 각 성분들의 변화를 정량적으로 알아보기 위해 BS, BI-QS(β -resin), QI의 세 가지 성분으로 나누어 고찰하였다. 보통 열처리가 진행되면 BS \rightarrow BI-QS(β -resin) \rightarrow QI성분으로 전환이 일어나는데 이들 성분들간의 속도론적 고찰을 위해 Fig. 5에서는 메조페이스 함량별 BI-QS(β -resin)성분 변화를 나타내었다. 열처리 온도에 따라 메조페이스 함량이 15-40 vol%범위에서 β -resin 성분의 양이 최대값을 보이다가 메조페이스 함량 증가에 따라 감소함을 보이며, 처리온도가 낮을수록 β -resin성분의 양은 높은 값을 갖는다.

이것은 반응초기에 등방성과 이방성으로 구성된 전체 메조페이스 핏치 중 등방성 영역내의 BS성분들이 BI-QS(β -resin)성분으로 급격히 전환되어 β -resin성분의 양이 최대를 보이게 되는 것이다. 하지만 반응이 진행되어 메조페이스 함량이 40 vol% 이상이 되면 β -resin 성분들은 다시 QI성분으로 전환된다. 즉, 메조페이스 핏치 전체에 있어 반응초기, 메조페이스 함량이 낮은 영역에서는 대부분의 BS성분들이 β -resin성분으로 전환되는 속도가 β -resin성분들이 QI성분으로 전환되는 속도보다 크지만 반대로 반응이 진행될수록 β -resin 성분

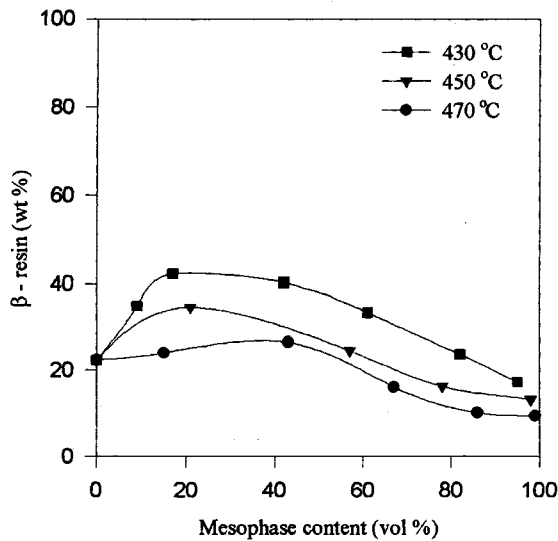


Fig. 5. β -resin component vs. mesophase content in pitches heat-treated at different temperatures.

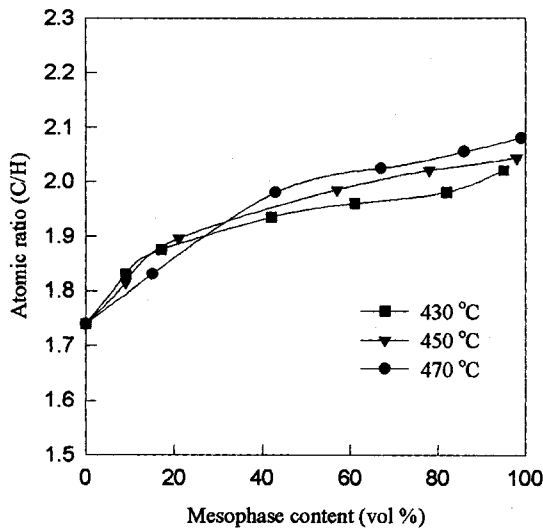


Fig. 6. Atomic ratio vs. mesophase content at different treating temperatures.

들이 QI성분으로 전환되는 속도가 커짐에 따라 β -resin성분의 양은 감소하게 됨을 나타낸다.

메조페이즈 함량이 증가함에 따른 핏치의 화학 조성비를 알아보기 위해 Fig. 6에 원소비(C/H) 변화를 나타내었다. 원소분석시 열처리 전후의 탄소함량은 크게 변하지 않았으나 수소의 함량은 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 급격히 감소한 것으로 보아 탈수소 반응이 일어남을 알 수 있다. 따라서 핏치는 열처리에 의해 탈수소 중축합 반응이 일어나 C/H비가 증가하여 지방족 성분은 환화되고 또한 방향족 성분은 거대 분자로 성장하여 다환 방향족 화합물로 전환됨을 알 수 있다. 이 결과는 이전의 연구자들에 의해 발표된 나프탈렌, 피렌, 안트라센과 같은 방향족 화합물을 탄화하면 탈수소화가 일어나 다환 방향족 화합물로 전환된다고 보고한 것과 일치한다[16]. 메조페이즈로 전환되었을 때의 C/H비는 대체로 2.1이하였고 메조페이즈 함량이 30 vol%이하에서는 열처리 온도에 따른 메조페이즈 핏치의 C/H비가 거의 같은 값을 보이다가 그 이상에서는 열처리 온도가 증가할수록 큰 값을 보였다. 이는 메조페이즈의 생성반응 초기에는 가스, 유분 등의 계의 방출과 중축합 반응이 동시에 일어나지만,

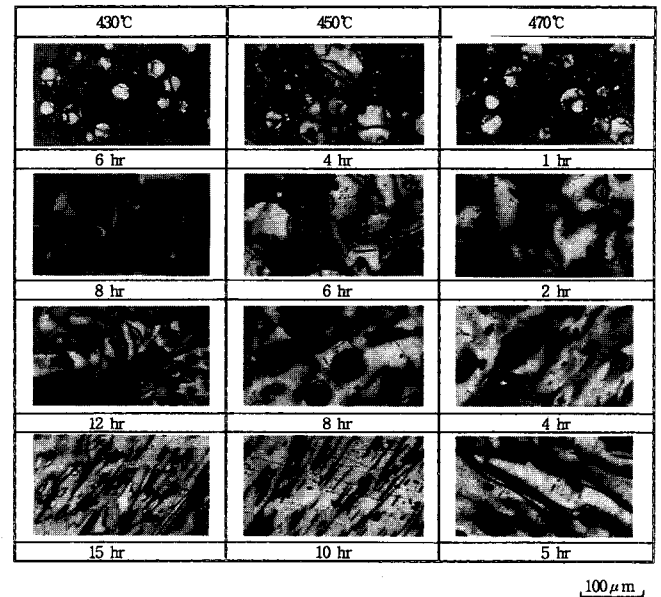


Fig. 7. Polarized-light micrographs of mesophase development on pitches heat-treated at 430-470 °C for various soaking time.

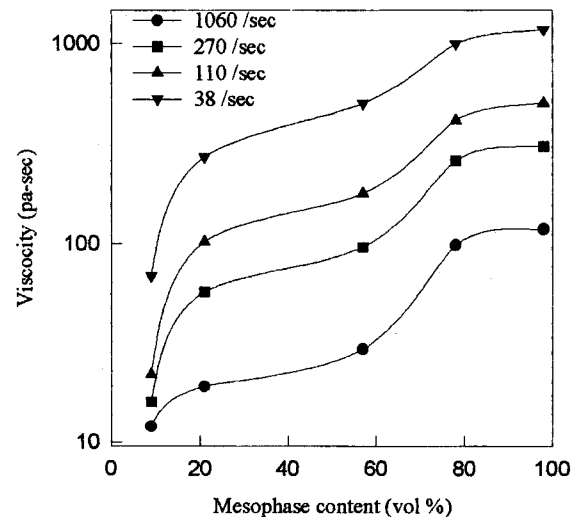


Fig. 8. Plot of viscosity for mesophase content at various shear rates.

반응후기에는 중축합 반응만이 주로 일어나기 때문에 열처리 온도에 따라 C/H비가 달라지는 것으로 사료된다.

Fig. 7에서는 서로 다른 온도에서 처리시간에 따른 메조페이즈 형성 과정을 편광현미경을 통해 관찰한 것이다. 430, 450, 470 °C에서 각각 1, 4, 6시간에서 열처리하였을 때 등방성핏치 사이에 10-20 μ m 이하의 이방성 소구체가 생성되었으며, 열처리 시간에 따라 이들이 서로 합체하여 성장하면서 대부분이 bulk 메조페이즈로 전환됨을 보여준다. 각각의 온도에서 15시간, 10시간, 5시간에 완전히 100% 메조페이즈로 전환되며 이들이 일정한 방향으로 배향되어 needle coke와 같은 구조를 나타내게 된다.

Fig. 8에서는 모세관 점도계를 통한 함량변화에 따른 일정온도(연화점+30 °C)에서 점도 분포를 전단속도에 따라 나타내어 보았다. 메조페이즈 핏치는 전형적인 비뉴턴성유체 거동을 보이며 낮은 전단속도 범위에서 점도의 변화폭은 크고 높은 전단속도에서는 작게 나타나는데 이것은 대부분의 고분자와 유사한 핏치 자체의 점탄성적

성질에 기인한 것이다. 각 함량별 점도분포를 보면 메조페이스 함량이 20 vol%이하인 즉 메조페이스 구체가 생성되는 단계에서는 점도의 급격한 상승을 보이는데 이것은 메조페이스 구체가 생성되어 주변 matrix로부터 방향족 성분을 흡수하여 성장하면서 점도의 상승을 가져오기 때문이다. 하지만 이들이 어느정도 성장한 후 즉 메조페이스 함량이 20-60 vol%에서는 주위 등방성 영역의 점도상승에 따라서 다른 구체들간의 합체를 하게 되고 그때 점도는 완만히 증가하다가 함량이 60 vol%이상에서는 bulk 메조페이스로 전환되면서 점도가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다.

3-2. 질소 주입속도에 따른 메조페이스 함량 및 특성

메조페이스 제조를 위한 열처리시 질소주입속도의 영향은 효과적인 휘발성분들의 계의 방출에 따른 유동도와 관계하여 중요한 인자이다. 질소 주입 속도가 증가함에 따라 Fig. 9에서와 같이 수율은 급격히 감소하는데 이것은 반응초기인 1hr이내에서 주로 일어난다. Superficial velocity가 140 cm/sec인 경우 열처리 시간이 1hr일 때 원료핏치의 50 wt% 이상이 계외로 방출된다. 이것은 반응초기에 유동

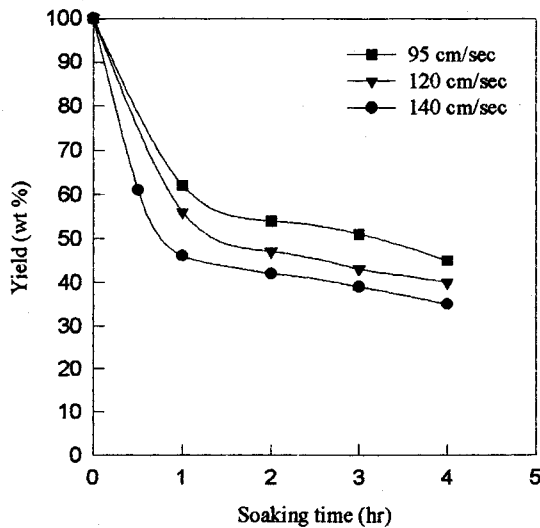


Fig. 9. Yield as a function of soaking time at different superficial velocity of N_2 gas.

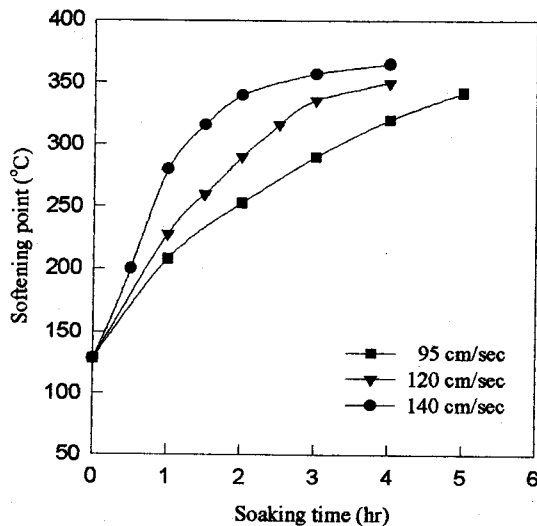


Fig. 10. Softening point as a function of soaking time at different superficial velocity of N_2 gas.

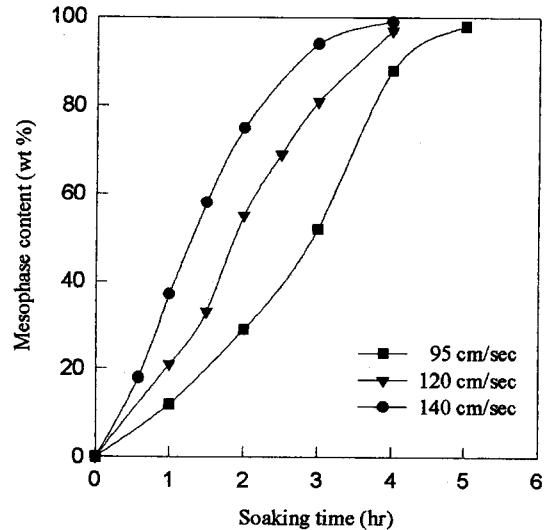


Fig. 11. Variation of mesophase content at different superficial velocity of N_2 gas.

성을 갖는 저분자 물질이 쉽게 방출되면서 열처리 온도에 따른 영향보다 더 큰 메조페이스 함량증가와 함께 급격한 점도의 상승을 가져오는데 Fig. 10, 11에 이들에 의해 나타나는 열처리 시간에 따른 연화점상승과 메조페이스 함량을 나타내었다.

열처리 시간에 따른 메조페이스 핏치가 갖는 연화점(softening point)은 질소 주입속도(V_0)가 클수록 반응초기에서 급격한 연화점상승을 보이고 작을수록 완만하게 상승하는 것을 볼 수 있으며, 열처리 온도가 같고 비슷한 메조페이스 함량의 핏치들의 연화점을 비교해 보면 질소주입속도를 크게 하여 처리된 핏치가 더 큰 연화점을 보임을 알 수 있다.

메조페이스 함량은 대체적으로 질소주입속도(V_0)가 증가함에 따라 커지며 쉽게 100 vol%의 메조페이스 핏치로 전환되었다. 그러나, 질소주입속도가 증가하면서 반응초기에는 메조페이스 함량이 증가하지만, 주입속도 120 cm/sec이며 임계시간(=3 hr) 이상에서는 메조페이스 함량변화에 질소주입속도(V_0)가 무관함을 알 수 있었다.

Fig. 12는 DSC를 통한 일정 질소주입속도에서 처리시간별 즉, 메조페이스 함량에 따른 메조페이스 핏치의 열적 특성을 보면 대부분의 고분자가 갖는 특성피크를 뚜렷히 나타내지는 않으며, 약 150°C 이하에서는 거의 같은 곡선을 보이다가 점차 각각의 핏치가 발열반응을 통한 특성 곡선을 보이는데 열처리된 시간이 증가함에 따라 열

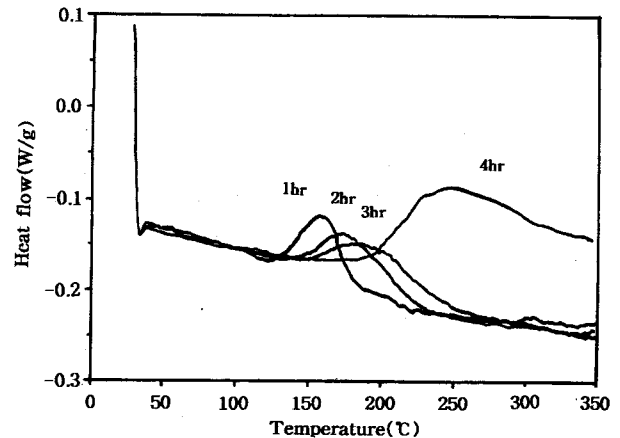


Fig. 12. DSC curves with soaking time at superficial velocity of N_2 gas (95 cm/sec).

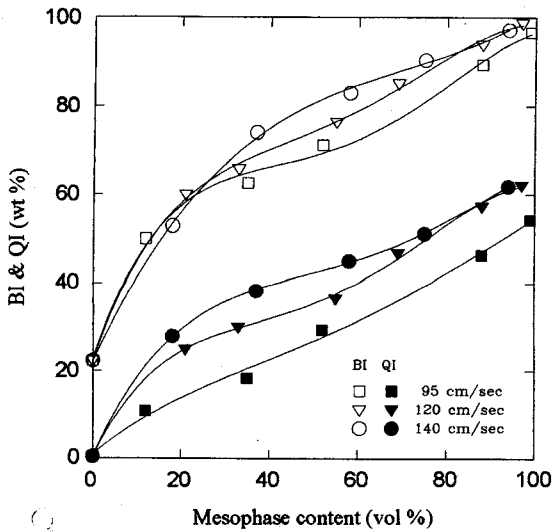


Fig. 13. Relationship between benzene and quinoline insolubles and mesophase content for different superficial velocity of N₂ gas.

적 흐름의 변화가 안정적이고 특성 곡선은 높은 온도쪽에서 나타나며 발열반응이 거의 끝나고 열적 흐름이 일정한 단계에서 핏치가 용융되고 그 후 분해된다.

메조페이스의 함량별 용매에 대한 용해도를 Fig. 13에 나타냈다. 70 vol% 이상의 함량에서는 질소주입속도가 120 cm/sec와 140 cm/sec 변화에 따라 BI, QI의 값이 거의 같은 값을 보인다. 이것은 Table 1에 나타냈던 메조페이스 함량변화의 결과와 유사하다. 그리고 메조페이스 생성시 메조페이스 구체가 생성되어 합체하는 초기단계에서는 질소주입속도(V_0)가 큰 영향을 주지만 메조페이스 함량이 70 vol% 이상일 경우는 120 cm/sec 이상에선 메조페이스 함량변화에 영향을 미치지 않게 된다. 하지만 이들은 쉽게 메조페이스 함량을 높이는 반면 이것은 결국 높은 BI, QI 함량을 나타낸다. 앞에 설명한 것과 같이 메조페이스 함량과 QI 함량의 관계를 보면 모든 함량에서 95 cm/sec에서는 메조페이스 함량보다 낮은 QI 함량을 보이지만 120, 140 cm/sec에서는 메조페이스 함량이 약 30-35 vol%를 경계로 이하에서는 메조페이스 함량보다 핏치내의 QI 함량이 많고 그 이상에서는 더 적게 나타났다. 수열변화에서 볼 수 있듯이 반응초기에 저분

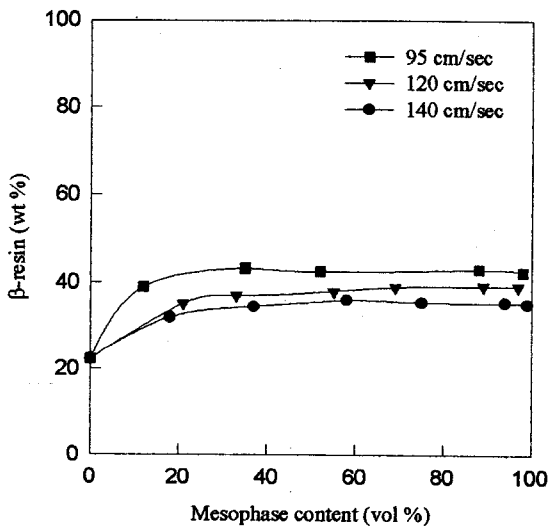


Fig. 14. β -resin component vs. mesophase content in pitches heat-treated at different superficial velocity of N₂ gas.

자 물질들이 대부분 계외 방출로 인한 결과이며 질소주입속도에 의해 제조된 메조페이스 핏치에서도 역시 메조페이스 함량이 QI 함량과 같지는 않다.

Fig. 14에서는 각 질소 주입속도에 따라 β -resin 성분의 변화를 나타내었다. 메조페이스 함량별 β -resin 성분의 양은 약간의 차이는 있지만 초기에 증가하다 메조페이스 함량이 20 vol% 이상에서는 일정한 값을 보이며 질소 주입속도가 낮을수록 높은 값을 나타낸다. 이

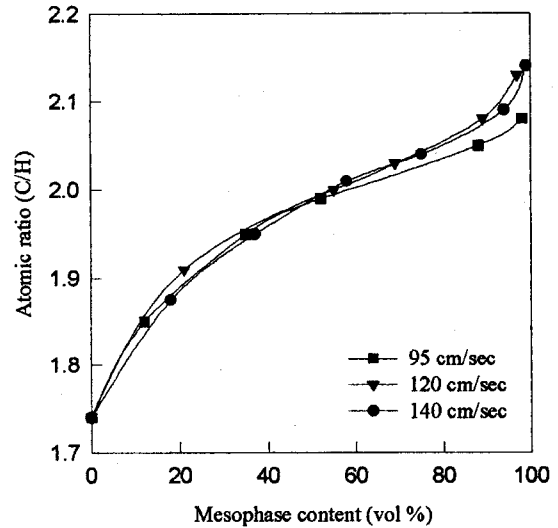


Fig. 15. Atomic ratio vs. mesophase content at different superficial velocity of N₂ gas.

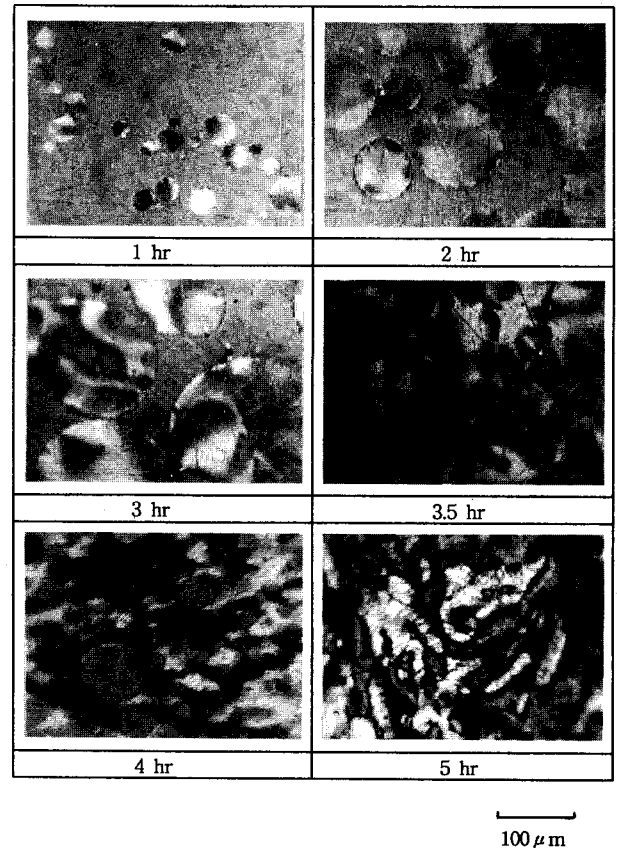


Fig. 16. Polarized-light micrographs of mesophase development on pitches heat-treated at superficial velocity of N₂ gas (95 cm/sec) and soaking temperature (450 °C).

것은 초기 β -resin성분의 증가가 등방성 영역내의 BS성분들의 감소에 의한 β -resin성분으로의 전환에 의한 것이며 그 이후의 일정값은 BS성분들이 β -resin성분으로 전환되는 속도와 β -resin성분들이 QI성분으로 전환되는 속도가 거의 균형적임을 알 수 있다. 또한 질소 주입속도가 커질수록 QI성분으로 전환되기 쉽고 일부 β -resin성분들이 계외로 방출됨에 따라 낮은 β -resin성분의 값을 나타내게 된다.

메조페이스 함량에 따른 원소비(C/H)를 Fig. 15에 나타내었는데 질소 주입속도가 달라도 원소비에는 영향을 미치지 않고 거의 일정함을 보인다. Fig. 6에서의 처리온도별 메조페이스 함량에 따른 원소비(C/H)와 비교해 보면 함량별 메조페이스 핏치가 갖는 원소비(C/H)는 질소 주입속도의 변화에도 같은 값을, 처리 온도에 따라서는 증가하므로 메조페이스 핏치의 원소비는 처리온도에 영향을 받게 된다. 원소비가 일정한 값을 보이는 것은 질소 주입속도가 클수록 효율적인 탈수소 중합반응을 촉진시켜 높은 C/H비를 나타내는 반면에, 일부성분의 계외 방출도 또한 크게 하므로 이로 인한 C/H비의 감소를 가져오기 때문으로 생각된다.

메조페이스가 생성, 합체, bulk상 메조페이스로 전환되는 과정은 질소 주입속도에 무관하게 유사한 형태를 나타내므로 $V_d(=95 \text{ cm/sec})$ 인 경우의 열처리 시간별 메조페이스가 성장해 가는 과정을 편광현미경을 통해 관찰한 것을 Fig. 16에 나타내었다. 대략 1hr정도에 $10 \mu\text{m}$ 이상의 구체들이 생성되며, 질소주입에 따라 구체 생성에 참여하지 않는 저비점 물질들이 계외로 방출되면서 여러 크기의 구체가 함께 성장되기보다는 일정 크기의 균일한 이방성 구체들이 생성되지만, 이로 인한 핏치의 유동도가 감소하여 구체가 일그러지거나 완전한 메조페이스로 전환시 모자이크(mosaic) 구조가 발견된다.

4. 결 론

석탄 타르 핏치를 열처리 조건에 따라 제조할 때 메조페이스 함량별 탄화 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

처리온도에 따라 높은 온도에서는 메조페이스 형성이 빠르며 높은 BI, QI 함량을 나타내고 질소 주입속도에 따라서는 일정이하(120 cm/sec)까지는 메조페이스 함량을 크게 하지만 그 이상에선 거의 일정한 메조페이스 함량과 BI, QI값을 보인다.

낮은 온도(430°C)에서는 QI 함량이 메조페이스 함량보다 낮은 값을 450 과 470°C 에서는 메조페이스 함량이 $57 \text{ vol}\%$ 를 경계로 이하에선 메조페이스 함량보다 메조페이스내의 QI 함량이 크고 그 이상에선 더 적게 나타났다.

메조페이스 함량에 따른 β -resin성분의 양은 열처리 온도에 따라서는 메조페이스 함량이 $30\text{--}35 \text{ vol}\%$ 를 경계로 증가하다 감소하였고 처리온도가 낮을수록 높은 값을 나타내며, 질소 주입속도에 따라서는 $20 \text{ vol}\%$ 를 경계로 증가하다 일정한 값을 가지며 주입속도가 낮을수록 높은 값을 나타냈다.

열처리 온도가 같고 비슷한 메조페이스 함량의 핏치들의 연화점(softening point)을 비교해 보면 질소 주입속도를 크게 하여 처리된 핏치가 더 큰 연화점을 보였다.

메조페이스 함량에 따른 원소비(C/H)는 질소 주입속도보다는 처리온도에 의존하였다. 메조페이스 핏치는 전형적인 비뉴턴성 유체 거동을 보이며 메조페이스 함량에 따른 유동도에 따라 점도분포를 보인다.

참고문헌

1. Otani, S.: *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, **45**, 3710(1972).
2. Levis, I. C., McHenry, E. R. and Singer, L. S.: U.S. Pat. 4, 005, 183(1977).
3. Scott, C. B. and Floks, H. S.: *J. of Materials*, **26**, July(1972).
4. Honda, H. and Yamada, Y.: *Ceramic Data book*, Kogyoseihin Gijutsu Kyokai, Tokyo, 377(1973).
5. Brooks, G. D. and Taylor, G. H.: "The Formation of Some Graphitizing Carbon", *Chemistry and Physics of Carbon*(Ed. by Philip, L. and Walker, Jr. P.L.), **4**, 243(1968).
6. White, J. L. and Zimmer, J. E.: *Carbon*, **16**, 469(1978).
7. Rhee, B., Chun, D. H., In, S. J. and Edie, D. D.: *Carbon*, **29**, 343(1991).
8. Sanada, Y., Furuta, T., Imura, K. and Ouchi, K.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **16**, 398(1973).
9. Whittaker, M. P. and Grindstaff, L. I.: *Carbon*, **10**, 165(1972).
10. Goodarzi, F. and Murchison, D. G.: *Fuel*, **57**, 273(1978).
11. Makabe, M., Ouchi, K. and Itoh, H.: *Carbon*, **14**, 365(1976).
12. Park, Y. D., Korai, Y. and Mochida, I.: *J. of Mat. Sci.*, **21**, 424(1986).
13. Dickakian, G. B.: U.S. Pat. 4, 551, 225(1985).
14. Chiche, P., Dedait, J. and Fischer, F. J.: *Chem. Phys.*, **66**, 28(1969).
15. Ball, D. R.: "Estimation of Secondary QI", *Carbon '80*, Baden-Baden 299(1980).
16. Mochida, I., Maeda, K. and Takeshita, K.: *Carbon*, **13**, 489(1975).