

탄소섬유 원재료로서 콜타르로부터 제조된 메조페이스 핏치의 유변학적 거동

이 영 석[†] · 김 태 진*

순천대학교 공과대학 화학공학과, *쌍용중앙연구소
(1999년 1월 25일 접수, 1999년 6월 5일 채택)

Rheological Behaviors of Mesophase Pitches Prepared from Coal Tar Pitch as Carbon Fiber Precursor

Young-Seak Lee[†] and Tae-Jin Kim*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea

*Ssangyong Research Center, Taejon 305-345, Korea

(Received January 25, 1999; accepted June 5, 1999)

요약: 석탄핏치로부터 제조된 메조페이스 핏치의 실험적 연구가 용융상태에서의 유변학적 거동을 알아보고자 수행되었다. 겔보기 점도, 전단변형율, 전단응력, 퀴놀린 불용분(QI), 연화점(SP) 변화 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 중합시에 메조페이스의 적당한 함량을 증가시키기 위한 조건으로는 열처리 시간이 5시간, 촉매농도는 3%, 반응온도는 420 °C로 나타났다. 온도상승에 따른 겔보기 점도 변화는 핏치의 열처리 조건에 따라 달라지는데 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록, 메조페이스 함량이 증가할수록 커지며, 유동도는 작아진다. 270 °C 이후의 용융 메조페이스 핏치의 유변학적 거동은 375 °C 이하에서는 Newtonian fluid의 성질을 띠며 그 이상에서는 Non Newtonian fluid의 거동을 보이며 Casson 모델에 잘 일치됨을 알 수 있었다.

Abstract: An experimental study for mesophase pitch prepared from coal tar pitch has been carried out to clarify the rheological behaviors in the molten state. The apparent viscosity, shear stress, shear rate, Quinoline insoluble(QI), and softening point(SP) change were investigated especially. The conditions to increase mesophase content during polymerization were heat treatment time of 5 hrs, catalyst concentration of 3% and reaction temperature of 420 °C. Apparent viscosity change with increase in temperature of pitches was different according to the heat treatment conditions and apparent viscosity increased with increasing heat treatment temperature, heat treatment time, contents of mesophase, on the contrary, fluidity is decreased. Rheological behavior of molten mesophase pitches at about 270 °C showed Newtonian behavior below 375 °C and non-Newtonian behavior above 270 °C, the flow behavior was analyzed with Casson model.

Keywords: Rheological behavior, Mesophase pitch, Coal tar pitch, Carbon fiber precursor

1. 서 론

석유 및 석탄의 처리 중에 부산물로 생겨나는 중질유, 타르, 핏치 등은 비교적 저가이면서 탄화 수율이 높아 적당한 열처리 단계를 거쳐 부가가치가 높은 광학적 이방성인 메조페이스 핏치(Mesophase Pitch; MP)로 전환될 수 있기 때문에, 탄소재료 제조용으로 많이 이용된다. 메조페이스는 Brooks와 Taylor가 석유 및 석탄 핏치를 불활성 분위기 하에서 열처리하는 동안 비등방성 구조를 발견한[1] 이래 많은 연구자들이 메조페이스의 생성, 성장, 합체에 관해 연구하였으며, 40~60%의 메조페이스를 함유하는 핏치를 방사하면 배열이 잘 된 핏치섬유를 얻게 되고 이것을 산화 및 탄화하면 고탄성의 핏치계 탄소섬유를 얻을 수 있다[2,3]. 이때 고성능 탄소섬유를 제조하기 위해서는 용융방사가 가능하여야 하는데, 이 방사 조건을 만족시키기 위해서는, 가능한 낮은 연화점을 가져야 함은 물론 온도에 따라 심하지 않은 점도 변화, 적절한 연신 점도, 높은 메조페이스 함량 및 메조페이스 함량과 점도 관계

등의 유동 특성을 제시하여야 한다. 그러나 이러한 조건을 모두 만족하는 구성 성분을 찾는 것은 핏치가 수많은 종류의 고비점 탄소 화합물로 이루어졌으며, 또한 앞서 진술한 조건들이 서로 상충하고 있어 대단히 어렵다. 따라서, 석유 및 석탄 핏치에 대한 유변학적 연구는 온도 변화에 따른 흐름거동 연구, 황의 첨가에 따른 유변학적 특성 연구, 흑연, 카본블랙, AlCl₃ 첨가에 따른 유변학적 특성 연구 등 많은 연구를 하였다[4-7]. 그러나 이처럼 많은 연구에도 불구하고 제철 부산물인 콜타르 핏치를 이용하여 제조한 핏치계 탄소섬유의 상용품이 전무한 현재의 국내 상황에서 국산 콜타르 핏치에 대해서는 메조페이스 제조에 관한 보고가 있을 뿐 그 유변학적 거동에 관한 연구는 다소 미미한 실정이다[8-10].

따라서 본 연구의 목적은 석탄계 타르 핏치를 이용하여 고성능 탄소섬유를 제조하기 위해 열처리 방법과 촉매 첨가하에 열중합 방법으로 메조페이스를 형성, 성장, 합체하여 제조하고 이 때의 점도 변화를 측정하여 유변학적 거동을 조사하였다. 이는 향후 계속 될 산업 부산물을 이용한 메조페이스 핏치의 연속 생산을 위한 연구에 있어 중요한 자료로 삼고자 한다.

† 주 저자 (e-mail: leeys@suncheon.suncheon.ac.kr)

Table 1. Properties of Raw Coal Tar Pitch and Mesophase Pitch Precursor

Properties Pitches	SP	QI	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Mw	C/H	Density
Raw Pitch	103	5.9	94.15	4.50	0.9	0.35	400	1.76	1.2
MPP	113	2.5	94.79	4.02	0.87	0.31	520	1.96	1.23

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용한 재료는 석탄 타르 핏치 및 원료 핏치를 전처리하여 만든 메조페이스 핏치(MPP: Mesophase pitch precursor)이다. Table 1에 원료 석탄타르 핏치 및 메조페이스 핏치의 몇 가지 물성치를 나타내었다.

2.2. 실험 장치 및 방법

2.2.1. 전처리

원료 폴타르 핏치에는 일반적으로 메조페이스 성장과 합체를 방해하는 것으로 알려진 일차 QI(Primary Quinoline Insoluble)가 약 6% 정도가 함유되어 있으므로 열처리 전에 용매 추출법을 사용하여 일차 QI를 제거하여 정제 핏치를 만든 후 열처리 시료로 사용하였다. 용매 추출에 사용된 추출 장치는 2 L용 3구 플라스크로 중앙에 교반기, 양쪽에 냉각기와 온도계를 부착하였고, 교반속도는 180 rpm으로 하였다.

2.2.2. MPP의 열처리 및 열중합

석탄 타르 핏치를 메조페이스 핏치로 전환하기 위한 열처리는 스테인레스강으로 만든 직경 26 mm, 길이 250 mm의 반응관에 정제 핏치를 30 g 넣고 수직형 전기로내에 열매체로 사용되는 황동 블록의 중심부에 삽입한 후 열처리하였다. 이 고온 반응기는 회전수를 변화시킬수 있는 교반기와 핏치의 온도 상승 속도를 자동으로 제어 할 수 있는 온도 제어 장치 및 온도 기록계를 부착하였으며 승온속도를 2 °C/min으로 400, 420, 440 °C까지 올린 후, 각각 5 시간씩 유지하며, 교반속도는 150 rpm으로 하고 핏치의 산화방지를 위하여 질소 분위기를 유지하였다. 또한 촉매의 영향을 알아보기 위해서 MPP에 촉매(AlCl₃와 CuCl₂ 동일량) 무게 비율로 1%, 3%, 5%씩 첨가한 후 5시간 유지하며 고온 열중합시켰다. 또한, 열중합 시간에 따른 영향을 보기 위해 촉매를 3%로 하고 420 °C에서 1, 3, 5, 10시간씩 유지하여 메조페이스 함량을 증가시킨 메조페이스 핏치를 제조하였다.

2.2.3. 점도 측정

메조페이스 핏치의 유변학적 거동을 조사하기 위하여 독일 Contraves사의 회전식 점도계(contras 30 Rheomat, ms-Din 53788)를 사용하였다. 점도계는 전단 변형 범위가 0.06~489 [S⁻¹]이고 Coaxial cylindrical cup과 rotar가 주측정 sensor로 되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리에 따른 특성 변화

MPP에 촉매를 넣지 않고 400 °C 이상에서 5시간 열처리한 시료들의 연화점 및 QI함량을 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 알 수 있듯이 메조페이스 핏치를 400, 420, 440 °C에서 각각 5시간 열처리하였을 때, 연화점과 퀴놀린 불용분은 열처리하지 않은 MPP

Table 2. Softening Points and Quinoline Insoluble Contents According to Heat Treatment Temperature(Heat Treatment Time 5 hrs)

Sample	SP (°C)	QI (%)	Heat treatment (°C)
CTP-1	112	2.7	-
CTP-2	132	17.3	400
CTP-3	137	29.3	420
CTP-4	199	37.4	440

Table 3. Softening Points and Quinoline Insoluble Contents According to Catalyst Concentration(Heat Treatment Temperature 420 °C, Heat Treatment Time 5 hrs)

Sample	SP (°C)	QI (%)	Catalyst (wt %)
CTP-3	137	29.3	-
CTP-5	132	39.5	1
CTP-6	190	43.6	3
CTP-7	225	50.3	5

(CTP-1)에 비해서, 열처리 온도가 높을수록 그 값이 커지며, 400 °C의 경우에 QI의 증가가 14.6%이었는데 이것은 메조페이스의 양으로 간주하였다. 이때 메조페이스는 용융핏치 내에서 탈수소화 축합반응에 의해 방향족화도와 분자량이 상승되면서 핵이 생기고 이 핵은 어느 정도 성장하다가 다른 것과 합체되어 더 크게 성장한다고 보고되고 있다[11]. 440 °C에서 열처리한 것은 QI의 값이 약 37.4% 정도 증가하였고 MPP 속에 포함되어 있던 저분자량의 휘발분 물질이 많이 휘발되고 고분자량을 가진 고비점 물질이 남아 있는 것으로 간주되었다. 그러나 440 °C에서는 약간의 코크스화의 경향성이 있으므로 메조페이스 함량을 약 26.6%로 증가시키고 연화점을 25 °C 상승시킨 420 °C에서 5시간 열처리한 경우가 비교적 실험 조건에 적당하였다.

또한, 촉매 농도에 의한 메조페이스의 생성량의 변화를 보기 위해, 열처리 온도를 420 °C로 유지하고 촉매(AlCl₃ + CuCl₂)를 첨가하고 농도를 변화시켜 가면서 고온 열중합으로 얻은 시료의 S.P와 QI 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 의하면 촉매 첨가에 의하여 많은 물성 차이가 있음을 알 수 있는데, SP는 촉매의 농도가 증가할수록 급격히 상승된 것을 알 수 있고, QI 역시 크게 증가하였다. 이는 촉매에 의해 고온에서 중합이 촉진되었음을 의미한다. 그러나 촉매 농도가 3%와 5%를 비교하면 5%가 SP와 QI 값이 높지만, 탄소 수율 면에서 별다른 차이가 없기 때문에 촉매량은 3% 정도가 적당하다고 판단된다. 따라서 촉매의 농도를 3%로 고정하고 420 °C에서 열처리한 시간만을 변화시켰을 때의 결과를 Table 4에 정리하였다.

Table 4에 의하면 중합시간을 10시간 정도 유지하였을 때의 QI 값은 65.8%로서 포함된 촉매량을 제외하면 약 62% 정도로 핏치계 탄소섬유의 방사에 적합한 메조페이스 함량을[12] 포함하고 있으나, 400 °C에서 점도가 급격히 증가하는 점과 메조페이스 함량이 매우 높기 때문에 고점도로 유동성이 매우 낮아 방사가 곤란할 것으로 생각된다. 따라서 5시간 열처리된 핏치의 방사성이 더욱 우수할 것으로 판단된다.

Table 2, 3, 4의 결과를 Figure 1에 함께 나타내어 그 경향성을 고찰하였다. SP 및 QI는 온도 상승과 처리시간에 따라서 거의 유사한 증가 현상을 보이나 촉매에 의해서는 QI양이 현격하게 증가함을 알 수 있다. 그러므로 QI양의 조절은 촉매량으로서 제어될

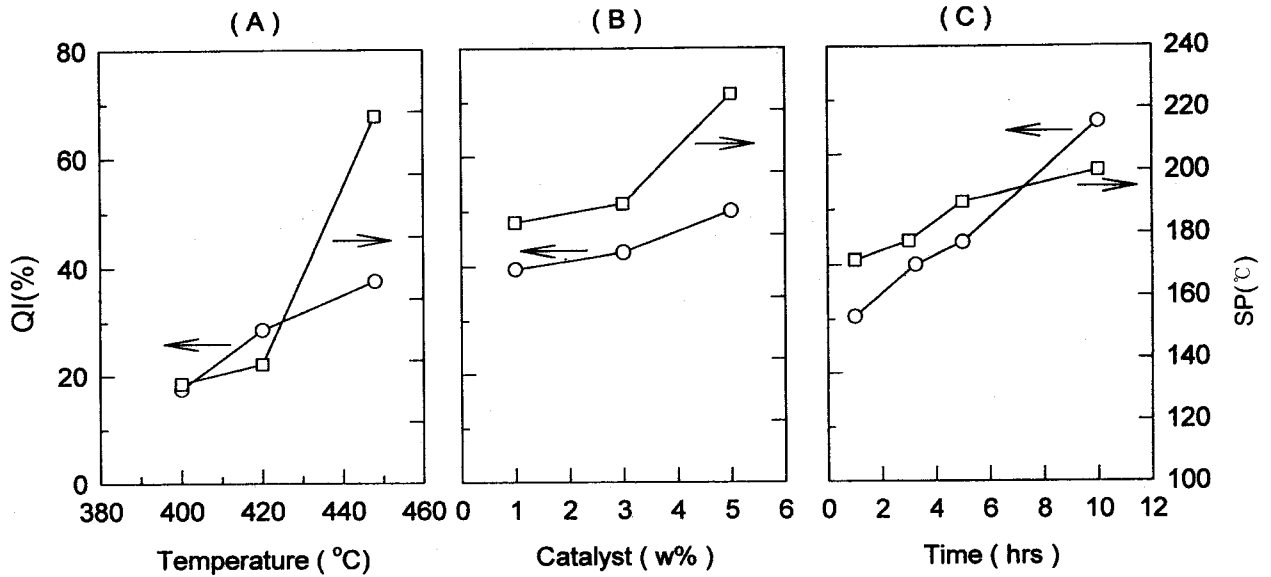


Figure 1. SP and QI depending on (a) the temperature(5 hrs), (b) the catalyst(5 hrs, 420 °C), (c) the time(420 °C, catalyst 3%).

Table 4. Softening Points and Quinoline Insoluble Contents According to Heat Treatment Time(Catalyst Concentration 3%, Heat Treatment Temperature 420 °C)

Sample	S.P (°C)	Q.I (%)	Heat treatment (hrs)
CTP-8	170	30.3	1
CTP-9	177	40.8	3
CTP-6	190	43.6	5
CTP-10	200	65.8	10

수 있다고 판단된다.

Figure 2은 원료 핏치와 MPP 및 촉매 없이 420 °C에서 5시간 열처리한 것과 촉매의 농도 증가에 따라 열처리한 것의 온도 상승에 따른 무게 감량으로 나타낸 것이다. 촉매 3%로 중합한 것이 촉매 없이 420 °C에서 5시간 열처리 한 것보다 400 °C에서 수율이 13%, MPP보다는 24% 정도 높았으며, 500 °C에서는 각각 16%, 18% 정도 높았다. 이 결과 촉매 반응에 의한 것이 수율을 크게 증가시켜 메조페이스 생성을 촉진시켰음을 확인하였다. 그러나 촉매 농도 3%와 5%는 수율면에서 거의 차이가 없는 것으로 보아 열중합시 촉매 농도는 3% 정도로 첨가하는 것이 타당하다고 판단되었다.

3.2. 열처리 온도의 점도에 미치는 영향

Figure 3에는 각종 열처리를 거친 시료들이 온도가 상승됨에 따라 겔보기 점도가 어떻게 변하고 있는지를 일정한 전단율(1.05 S⁻¹)에서 나타낸 것이다. 각 시료는 용융점이 다르기 때문에 처음 용융할 때까지 점도 감소곡선이 각각 떨어져 있으나 일단 용융한 다음의 점도는 완전 일치하여 아주 낮은 점도를 계속 유지하다가 450 °C부터 다시 상이한 증가현상을 보이고 있다. 다만 CTI-4만 특이한 점도변화 현상을 나타내고 있다. 즉 300 °C 부근에서부터 약간 높은 일정점도를 나타내다가 450 °C에서는 급격한 증가 현상을 보이고 있다. 고온에서는 QI역시 용융유동하기 때문에[5-7] 낮은 점도를 나타내지만 더 높은 온도인 450 °C에서는 고화하기 때문에 급격히 점도 증가가 일어나는 것이다.

한편, Lewis 등[13]과 그 밖의 연구자들은[5-7]은 등방상이 비등

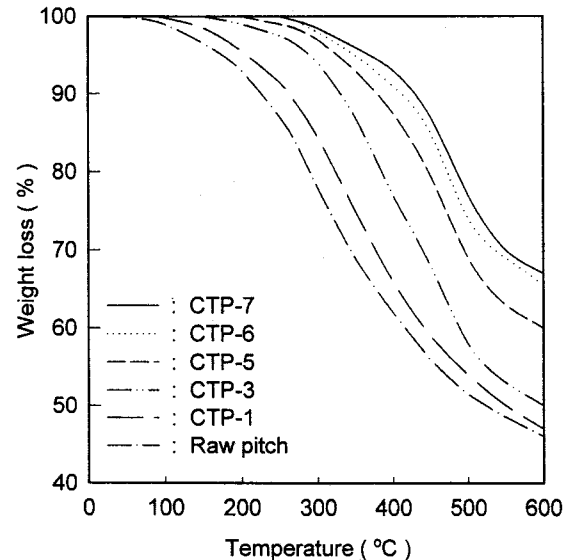


Figure 2. Thermogravimetric analysis of various samples (heating rate 20 °C/min, N₂: 50 mL/min).

방상보다 항상 낮은 점도를 갖고 메조페이스의 점도는 그 구형입자가 생성되어, 증가하게 되고, 성장, 합체하여 그 크기가 커지면 움직이면서 유동하기 때문에 점도가 다시 낮아지는 현상이 일어났다. 증가하는 극대, 극소점 변환곡선을 주장하였다. 이 결과는 Kompalik[13], Lewis[14], Briggs[15] 등의 결과와도 유사한 것이며, Briggs에 의하면, 320 °C에서 400 °C 사이에 최소점도를 갖고 극대, 극소점 없이 계속증가 되었다고 했고, 아울러 측정시 교반을 멈추었을 때와 온도가 증가할 때에는 pseudoplastic의 성질을 보였으며 그 이상의 온도증가는 점도의 계속적인 증가를 나타냈는데 그 이유는 메조페이스가 매우 높은 고분자량으로 되며 휘발성 물질의 감소와 열중합에 의해 Cokes화하기 때문이라고 보고한 바 있다. 또한, 평균 분자량이 큰 핏치는 상온에서 메조페이스가 형성된 것도 있으며, 가열시 연화점 이상에서 즉시 메조페이스가 나타나고 점도가 충분히 낮으면 실제로 등방성 상태로 돌아가거나 Cokes형

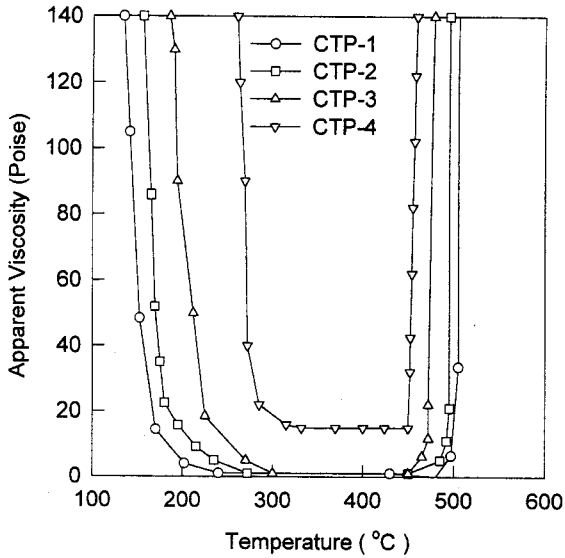


Figure 3. Dependence of viscosity on temperature for samples (shear rate 1.05 S^{-1}).

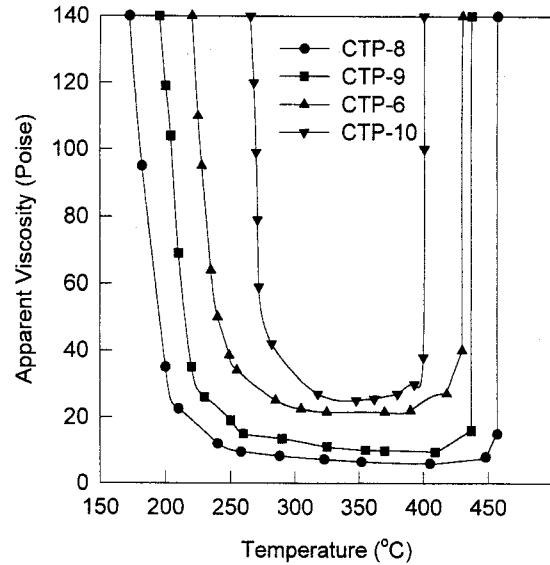


Figure 5. Dependence of viscosity on temperature for samples (shear rate 1.05 S^{-1}).

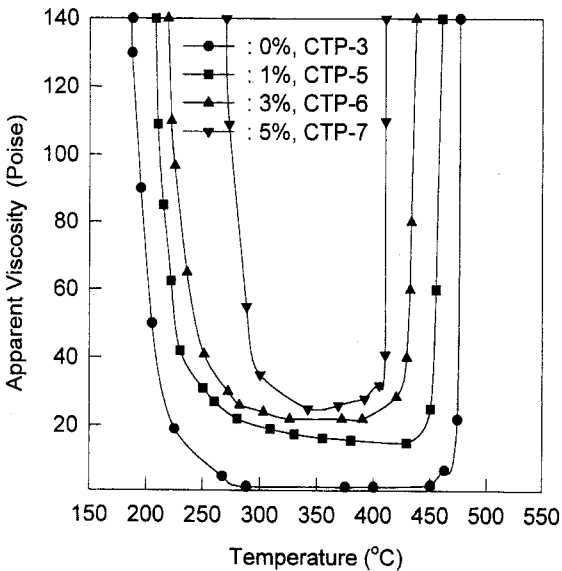


Figure 4. Dependence of viscosity on temperature for samples (shear rate 1.05 S^{-1}).

태로 반응이 일어난다.

그러나, Figure 3의 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 점도가 극대, 극소점없이 갑자기 증가한 점은 메조페이스와 이를 형성하지 못한 등방성 핏치가 유동이 둔화되면서 고체상으로 변화하는 것을 말하며, 이 현상을 Komplik[13] 등은 측정장치의 문제점으로 열전대가 cup의 안, 밖 위치에 따라 점도 변화곡선 중 극대, 극소점의 관찰이 관련되어 있다고 보고했으나, 본 연구에서도 Komplik과 같은 장치모델로 점도변화를 측정할 결과 상전이 단계에서 극대, 극소점은 관찰되지 않았다.

또한 Fitzer와 Komplik[15], 그리고 KIM[8] 등은 MPP를 가지고 점도를 측정할 결과 핏치가 녹는 부분(Melting range)에서 불안정한 점도 영역을 나타냈다고 주장했는데, 그 이유는 등방성 물질과 이방성 물질의 점도 차가 감소했기 때문에 핏치중의 등방성 물질이 낮은 연화점을 갖고 있어서 먼저 용융되고 서서히 이방성 물질

이 완전히 녹게 되면 불안정 영역이 없어지고 곡선은 단일 곡선을 이룬다고 주장했다. 그러나, 본 실험에서는 용융 온도 범위에서도 전혀 불안정한 영역은 관찰되지 않았다. 단지 열처리 온도가 증가함에 따라 녹는 온도는 상대적으로 증가했으며, 녹는 온도 이상에서는 점도가 온도의 증가에 대해 감소하는 폭은 열처리 온도가 높을수록 크게 나타났다.

Figure 4는 $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 5시간의 동일조건에서 촉매($\text{AlCl}_3 + \text{CuCl}_2$)량만 변화시켜서 얻은 메조페이스의 온도와 점도의 관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 AlCl_3 와 촉매들은 중합속도를 촉진시킬 수 있을 뿐 아니라 메조페이스의 생성에는 아무런 해를 끼치지 않으며 C/H 비율도 크게 증가시키므로, 본 실험에서는 촉매를 제거하지 않고 점도측정 실험을 행하였다. 이는 suspension rheology 관점에서 suspension의 점도는 medium의 점도와 suspension의 volume percent에 의존하지만 첨가된 촉매의 양이 5% 이하인 dilute dispersed suspension으로, 이 촉매량이 증가할수록 메조페이스 영역에서 Cokes로 빨리 전환되는 것을 알 수 있고, 고체화되는 부분에서 역시 점도가 시간의 경과에 의해 급상승하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 촉매량에 따라 점도가 높은 이유는 방향족 탄화수소를 탈수소화 촉합 반응을 통해 고밀도 탄화수소로 전환을 촉진시켜 분자량이 증대되어 메조페이스를 많이 형성한 것으로 설명되고 QI값 측정에 의해 뒷받침되었다. 그리고 메조페이스들이 합체된 후 그물처럼 맞물려 얽히면서 유동성이 저하되므로 점도가 급상승하는 것으로도 설명된다.

또한 촉매량이 증가함에 따라 QI값은 낮은 온도에서 상승되고 용융동안에 점도 변화는 지수함수(exponential) 형태로 감소되었다. 아울러 촉매량이 3%일 때는 용융온도가 촉매를 첨가하지 않은 것보다 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 정도, 5%일 때는 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 정도 높아진 것을 알 수 있고, Cokes화하는 온도도 큰 폭으로 낮아짐을 관찰했으며, 이에 의하면 핏치의 유동범위가 매우 한정된 것을 볼 수 있다. 한편 CTP-6의 경우 $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상 온도가 상승하면 합체된 메조페이스들이 흐름방향으로 쉽게 배열되며, 이 배열은 전단응력에 의해서도 영향을 받으며, 유동성이 좋은 구조로 되는 연속상과 불연속상인 phase transition을 하는 구간을 방사 범위로 잡을 수 있을 것이다. 그러나 CTP-6의 경우 벌크(bulk) 메조페이스가 형성되는 $420 \sim 425 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이가 적당 범위인 것으로 간주되었다. Figure 5는 촉매

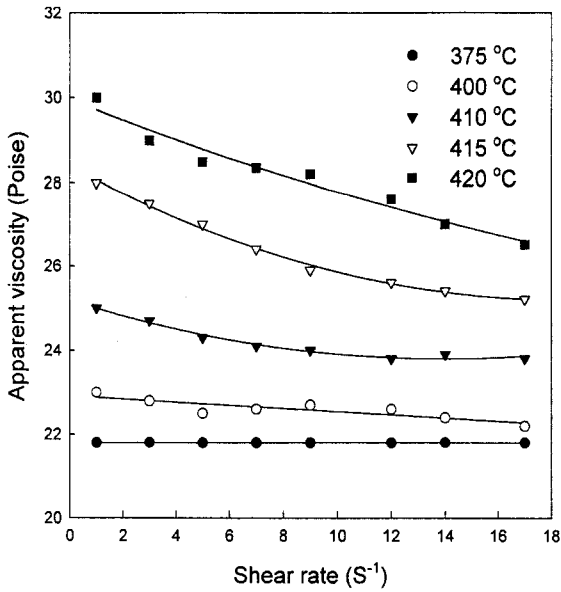


Figure 6. Dependence of viscosity on shear rate for CTP-6.

3%, 420 °C에서 반응시간을 변화시킨 것으로 10시간 반응시킨 것은 다른 것보다 현저하게 유동범위가 적었다. 따라서 반응시간이 길수록 탈수소와 축합반응이 증진되어 휘발분의 감소에 의해 평균 분자량이 크게 증가된 것으로 고려되었으며, 적층분자 사이에 제한된 운동과 강한 인력이 생겨 빨리 Cokes화하는 것으로도 보고된 바 있다[2].

3.3. 메조페이스 핏치의 흐름거동

열처리 온도와 메조페이스 형성에 따른 용융핏치의 유체거동을 알아보기 위하여 CTP-6을 선정하고 여러 온도에서 전단변형율을 변화시키면서 점도를 측정된 결과를 Figure 6에 나타냈다. Figure 4와 6을 비교하여 살펴보면, 조건에 따라 다소 다르지만 핏치가 약 270 °C까지는 용융상태로 되고, 그 이후부터 약 375 °C 이하까지는 전단변형율이 증가해도 점도가 일정함을 볼 수 있었다. 이것은 용융핏치의 전단응력이 전단변형율에 비례하여 변하고 따라서 점도는 불변하여 유체가 Newtonian흐름거동을 보이고 있음을 뜻한다. 그러나 Figure 6에서 400 °C 이상에서는 메조페이스가 성장, 합체하여 배향하며, 용융핏치의 점도는 전단변형율이 증가함에도 불구하고 감소됨을 관찰할 수 있었는데 이는 pseudoplastic의 성질을 띠고 있음을 알 수 있었다.

Collett와 Rand[16]에 의하면 메조페이스 구형은 연신되고 등방성 액체 속에서 분자량이 큰 방향족 분자에 의한 shear field가 부분적으로 배열되며 메조페이스의 합체가 이루어질 때 낮은 shear에서 겔보기 점도의 감소와 낮은 전단변형율에서 등방성 액체보다 쉽게 배열된다고 발표했는데 이는 본 실험과 일치했다. 그러나 본 실험에서는 pseudoplastic의 성질을 띠고 있지만 어느 Model식에 잘 적용되는지 고찰하기 위해 Ostwald 식 (1)와 Yield stress를 포함하는 Bingham(2) 및 양쪽을 다 적용한 Casson모델 식 (3)으로 비교하였으며 다음에 이 식들을 각각 나타내었다.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \tag{1}$$

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \tag{2}$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}} \tag{3}$$

여기에서, K 은 flow consistency index이며, n 은 flow behavior

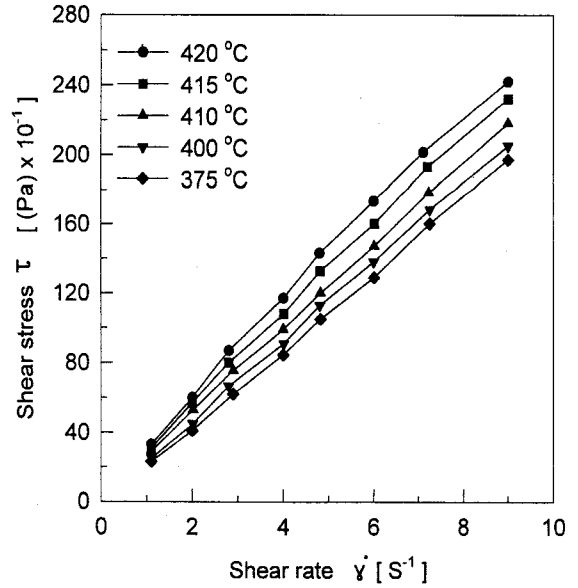


Figure 7. Shear stress versus shear rate for CTP-6.

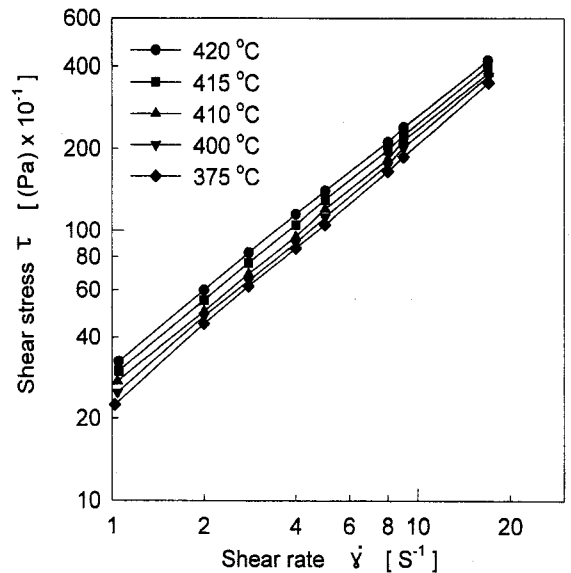


Figure 8. Shear stress versus shear rate for CTP-6.

index, τ_0 는 yield stress이다. 이 때 유체의 흐름을 결정하는 n 값은 전단변형률과 겔보기 점도 혹은 전단 변형률과 전단 응력과 관계에서 대수좌표의 기울기이다.

Figure 7, 8, 9에 전단변형에 따른 전단응력의 관계를 나타내었다. Figure 7에 의하면 용융상태 이후인 약 270 °C부터 375 °C 이하는 Newtonian모델을 만족하며 그 이상의 온도에서는 겔보기 점도가 pseudoplastic(의가소성)의 성질을 띠고 있음을 확인했고 전단변형율이 0에 가까울수록 전단응력은 임의의 Yield stress, τ_0 를 갖는 것으로 추정되어 이를 확인하기 위해 Figure 7과 8에서 좌표축을 바꾸어가며 그래프를 그려본 결과 Bingham모델은 만족하지 않았다.

한편 Figure 8에서는 전단변형율과 전단응력 관계로서 대수 좌표에서 역시 기울기가 1보다 작은 Pseudoplastic의 성질을 띠고 있음을 확인했다. 그러나 Figure 9에서는 Casson모델에 적용한 전단변형율과 전단응력과의 그래프로써 Yield stress값을 가지며 pseudoplastic 성질을 함께 나타냄을 알 수 있다. 따라서 375 °C 이상에서

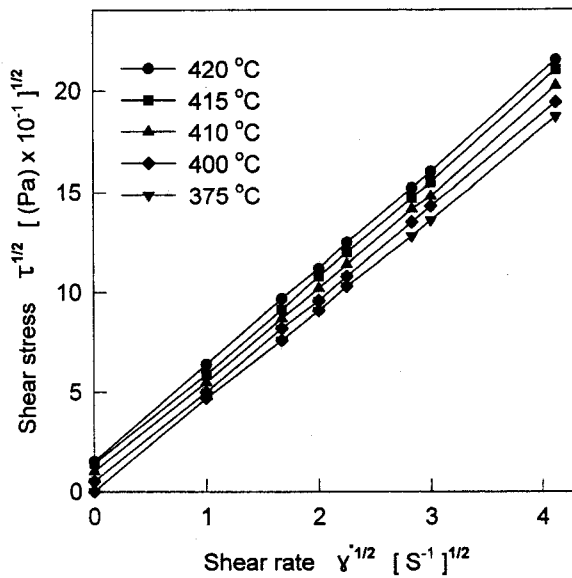


Figure 9. Shear stress versus shear rate for CTP-6.

메조페이즈의 흐름거동은 Ostwald나 Bingham모델 보다는 Casson 모델 식에 잘 일치함을 관찰할 수 있었고, 그 이유는 메조페이즈가 생성됨에 따라 점성이 높아져 초기치 Yield stress값 이상으로 힘을 가해야 유체가 유동하는 것으로 생각되었다.

3.4. 상전이 시의 시간에 따른 점도변화

MP가 상 전이단계에서 Cokes로 전환될 때 점도는 시간의 함수 일거라는 추측을 가지고, 실험에서 등방성 상과 비등방성 상의 공존 영역에서 일정온도를 유지하고 Cokes화하는 동안 점도를 시간의 경과에 따라 측정된 결과를 Figure 10에 나타냈으며 겔보기 점도는 시간에 따라 선형이거나 1차 혹은 2차 변위점을 가지며 증가하는 것을 알 수 있었고 상변환시 점도는 일정온도에서 시간의 경과에 따라 급상승하는 Time dependent fluid임을 확증했다. 그 이유는 MP가 Cokes화로 될 때까지 계속 중합반응이 일어나기 때문으로 고려되었다.

4. 결 론

석탄핏치로부터 제조된 메조페이즈 핏치를 용융상태에서의 유변학적 거동을 알아보고자 겔보기 점도, 전단변형률, 전단응력, 퀴놀린 불용분(QI), 연화점(SP) 변화 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 중합시 메조페이즈의 적당한 함량을 증가시키기 위한 조건으로는 열처리 시간이 5시간, 촉매농도는 3%, 반응온도는 420 °C로 나타났다.
- 2) 온도상승에 따른 겔보기 점도 변화는 핏치의 열처리 조건에 따라 달라지는데, 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록, 메조페이즈 함량이 증가할수록 커지며, 유동도는 작아진다.
- 3) 270 °C 이후의 용융메조페이즈 핏치의 유변학적 거동은 375 °C 이하에서는 Newtonian fluid의 성질을 띠며, 그 이상의 온도에서는 Non Newtonian fluid의 거동을 보이며 Casson모델에 잘 일치됨을 알 수 있었다.
- 4) 메조페이즈 영역에서 Cokes화하는 상전이 단계에서는 극대, 극소점없이 점도가 급상승하는 Time dependent fluid임을 확인하였다.

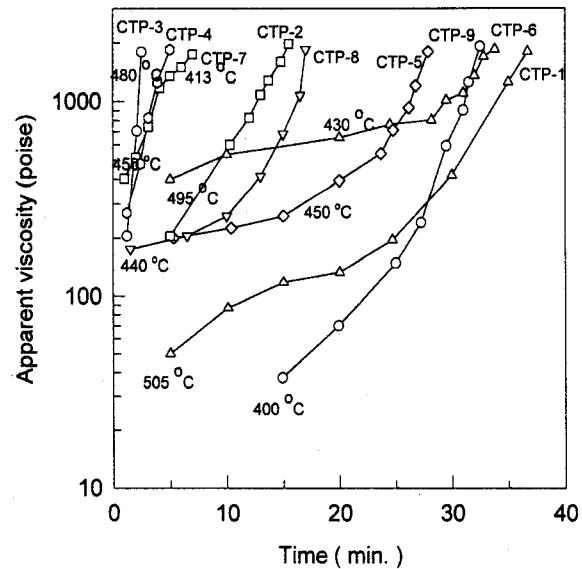


Figure 10. Dependence of viscosity on time during phase change.

참 고 문 헌

1. J. D. Brooks and G. H. Taylor, "Chemistry and Physics of Carbon", ed. L. Philip and Jr. Walker, 4, 243, Marcel Dekker, Inc., New York(1968).
2. I. Mochida and S. H. Yoon, *Carbon*, **34**, 941(1996).
3. L. H. Peebles, "Carbon Fibers : formation, structure, and properties", 27, CRC Press, Boca Raton(1994).
4. K. Azami, S. Yamamoto and Y. Sanada, *Carbon*, **32**, 947(1994).
5. I. C. Lewis and R. T. Lewis, "Rheological characterization of pitches", Extended Abstr., 20th Biennial Conf. on Carbon, 166(1991).
6. K. Kanno and I. Mochida, *Carbon*, **32**, 801(1994).
7. G. Bhatia and R. K. Aggarwalsis, *Carbon*, **15**, 219(1977).
8. H. Kim, H. B. Lee and B. S. Rhee, *J. of KICChE*, **26**, 460(1988).
9. C. J. Kim, S. K. Ryu and B. S. Rhee, *J. of KICChE*, **31**, 577(1993).
10. J. S. Hwang, C. J. Kim, and B. S. Rhee, *J. of KICChE*, **33**, 551(1995).
11. S. H. Chen, and R. J. Diefendorf, "Characterization of isotropic phase and mesophase pitch fractions", *International Carbon Conference*, 382(1984).
12. L. S. Singer, *Fuel*, **60**, 839(1981).
13. G. Bhatia, E. Fitzer and D. Kompalik, *High Temp.-High Pressure*, **16**, 435(1984).
14. R. T. Lewis, et al., "High modulus carbon fibers from pitch precursor," *Apply. Polymer symposium*, **29**, 161(1976).
15. Briggs, K. H., et al., "viscosity of coal tar pitch at elevated temperature", *Fuel*, **59**, 201(1980).
16. G. W. Collett and B. Rand, "Rheological investigation of coal tar pitch during its transformation to mesophase", *Fuel*, **57**, 162(1978).