

석유계 피치가 첨가된 고온 탄소복합재용 페놀수지의 열 유변학적 거동 연구

양재연* · 국윤수* · 서민강*[†] · 김병석**[†]

Thermo-rheological behaviors of Phenolic Resins Blended with Petroleum-based Pitches for High Temperature Carbon Composites

Jae-Yeon Yang*, Yun-Su Kuk*, Min-Kang Seo*[†], Byoung-Suhk Kim**[†]

ABSTRACT: In this study, the thermo-rheological behaviors of petroleum pitches with different softening points were studied, and a B-stage phenolic resins/petroleum pitches blends were prepared by adding petroleum pitches to the phenolic resins. As a result, the petroleum pitch with different softening points decreased the fluidity of the petroleum pitch as the Quinoline insoluble (QI) content increased and showed the viscous properties of the solid. In addition, the effect of adding petroleum pitches having different softening points on the thermo-rheological properties of phenolic resins was investigated. When petroleum pitch with a high softening point was added, the fluidity of the phenolic resin was reduced, and the hardening behavior was fast. It was possible to control the curing rate and curing behavior of the phenolic resin by adding petroleum pitches of different softening points. Among them, the phenolic resin mixture to which P-Pitch 2 was added has a higher fluidity than other blends under the same curing temperature condition.

초 록: 본 연구에서는 각각에 다른 연화점을 갖는 석유계 피치의 열 유변학적 특성을 연구하였으며, 이를 함침용 페놀수지에 석유계 피치를 첨가하여 B-stage 형태의 페놀수지/석유계 피치 혼합물을 제조하였다. 그 결과, 연화점이 다른 석유계 피치는 QI의 함량이 증가할수록 피치의 유동성이 감소하였고, 고체의 점탄성 특성을 나타내었다. 또한, 다른 연화점을 갖는 석유계 피치를 페놀수지에 첨가함으로써, 페놀수지의 경화거동과 열 유변학적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였을 때, 다른 연화점의 석유계 피치를 첨가함에 따라 페놀수지의 경화속도 및 경화거동을 조절할 수 있었으며, 이 중 P-Pitch 2가 첨가된 페놀수지 혼합물의 경우 동일한 경화 온도조건에서 다른 혼합물에 비해 유동성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

Key Words: 석유계 피치(Petroleum pitch), 페놀수지(Phenolic resins), 고온탄소복합재(High temperature carbon composites), 열유변학적 거동(Thermo-rheological behaviors)

1. 서 론

소재 기술의 발전으로 고도의 산업사회가 형성됨에 따

라 다양한 분야의 요구조건을 충족시키기 위한 새로운 소재의 기술 개발이 요구되고 있다. 기존의 소재보다 기계적 특성이 더욱 우수하고 적용성이 용이한 소재에 대한 신급

Received 13 November 2020; Received in revised 9 December 2020; Accepted 11 December 2020

*Korea Institute of Carbon Convergence Technology

**Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Jeonbuk National University

[†]Corresponding authors: E-mail: seomk721@kctech.re.kr (Min-Kang Seo), kbsuhk@jbnu.ac.kr (Byoung-Suhk Kim)

속 합금의 개발로 실현되기 시작하여 기존의 재료보다 기계적 특성이 더욱 우수하고 적용성이 좋은 재료에 대한 신속 합금의 개발로 실현되기 시작하여 21세기 접어들면서부터 항공·우주 산업의 발달에 따라 소재의 중량 감소 또는 초고온 같은 극한조건에서의 강도와 내열적 특성을 가진 소재를 요구하게 되었고, 이에 따라 다양한 탄소소재를 응용한 탄소 복합재료가 적용되고, 특히 고온에서 우수한 물성을 나타내는 탄소/탄소 복합재료는 계속해서 많은 관심을 받아오고 있다[1-7]. 이러한 탄소/탄소 복합재료는 탄소/탄소 복합재료는 비강도와 열적 특성이 우수하여 2200°C 이상의 고온에서 기계적 특성이 우수하며, 높은 내열 충격성 및 낮은 열팽창성을 가지는 장점이 있다. 이러한 장점과 함께 탄소/탄소 복합재료는 금속과 세라믹을 대체하는 재료로 널리 사용되고 있는 것으로서 로켓 노즐, 재돌입 비행체의 열차폐재 등 우주 항공분야 소재로서 각광을 받고 있다. 또한 우수한 마찰 및 마모 특성을 가지기 때문에 항공기 브레이크 디스크에 이용되고 있으며, 현재 탄소/탄소 복합재료 이루는 탄소섬유의 단가와 복합재료 제조에 드는 높은 비용으로 인해 사용 용도가 한정되어 있지만 열에 대한 뛰어난 안정성과 생체와의 상용성 그리고 열적, 기계적, 물리적 성질 때문에 마찰재료, 우주항공 및 군사용 소재는 물론 의료용, 산업용 등 첨단 고온용 복합재료로 개발이 확대되고 있다[8-10]. 이러한 탄소/탄소 복합재료의 매트릭스로는 탄소수율이 높은 열경화성 수지인 페놀수지 또는 석탄계, 석유계 피치를 사용하고 있으며, 이를 이용한 액상 함침법에 의한 탄소/탄소 복합재료의 제조는 단독으로 사용시 일반적으로 탄화수율이 50% 미만이기 때문에 탄화공정 후 복합재료 내부에 기공이 많이 형성되어 여러 번의 반복 공정으로 고밀도화 공정이 이루어져야 하며, 매트릭스의 유동성 또한 중요한 요인으로 작용한다[11-14]. 최근에는 반복적인 고밀도화 공정을 개선하고자 페놀수지와 피치를 함께 혼합하여 사용하거나 등방성의 피치보다 탄소수율이 높은 이방성의 메조페이스 피치를 매트릭스 원료로서 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있지만, 메조페이스 피치는 용융점도가 높아 재함침 공정이 어려운 단점을 가지고 있다[15-18].

따라서 본 연구에서는 연화점이 다른 석유계 피치의 열 유변학적 특성은 관찰하였고, 이를 매트릭스로 사용하는 함침용 수지인 페놀수지에 첨가하여 페놀수지의 경화거동과 열 유변학적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 페놀수지 혼합

본 연구에서 사용된 열경화성 수지는 코오롱유화(주)사에서 구매한 레졸 형태의 함침용 수지인 페놀수지(KRD-HM2)를 사용하였다. 페놀수지와 함께 혼합되는 피치는 석유 잔

Table 1. Properties of petroleum pitches

Samples	SP ^a (°C)	QI ^b (%)	Carbon yield (%)	Elemental analysis (at%)		C/H ratio
				C	H	
P-Pitch 1	135	0	35.53	93.73	6.00	1.30
P-Pitch 2	168	10.74	49.78	94.30	5.41	1.45
P-Pitch 3	182	35.93	56.30	94.33	5.16	1.52
P-Pitch 4	250	50.19	68.00	94.71	4.72	1.67

^a: softening point, ^b: quinoline insoluble.

사유로 열처리를 통해 자체 제작한 각각에 다른 연화점을 가진 석유계 피치를 사용하였으며[17], 석유계 피치의 물성은 Table 1에 나타내었다. 혼합용 석유계 피치는 분쇄하여 200 메쉬 크기의 표준망체에 걸러 페놀수지 대비 20 wt.%의 중량비로 첨가하여 초음파 처리를 통해 1차적으로 페놀수지에 분산한 후, 최종적으로 thinky mixer를 통해 혼합하였다. 석유계 피치/페놀수지 혼합물은 상온에서 반경화 공정 또는 B-stage 상태로 혼합물 내에 존재하는 일부 용매를 제거하였다.

2.2 특성 평가

석유계 피치의 등방성 또는 이방성 소구체 관찰은 석유계 피치의 일부를 불포화 Polyethyleneterphthalate (PET)수지에 함침한 후, 표면을 연마하여 반사 편광 현미경(BX51M, OLYMPUS)으로 석유계 피치의 광학조직을 관찰하였다[17].

석유계 피치의 유변학적 특성은 Rheometer (MCR 302, Anton Paar사)를 이용하여 측정하였다. 측정에 사용된 레오미터 분석 치구의 구조는 반경이 25 mm인 1회용 평행판이며, 평행판 사이의 간격은 1 mm로 고정하여 사용하였다. 석유계 피치의 점탄성 거동은 변형률은 1%, 측정 진동수(frequency)의 범위는 0.1~500 rad/s에서 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G''), 그리고 복합점도(η^*)를 측정하였으며, 측정온도 130~250°C 범위에서 각 연화점에서 측정하였다.

석유계 피치가 첨가된 페놀수지의 유변학적 특성은 페놀수지의 점탄성 거동 및 경화거동을 확인하기 위해 측정 진동수는 10 rad/s로 200°C의 측정온도로 고정하여 시간 스윙에 의한 점탄성 거동을 측정하였다.

3. 결과

3.1 석유계 피치의 유변학적 특성

진동수에 따른 G' , G'' 를 포함한 시료의 점탄성 거동은 줄 또는 겔 형태의 고분자 용융상태, 열에 의해 유연성을 갖는 고무나 피치 같은 점도를 갖는 시료가 적합하며, G' 과 G'' 파라미터 외에 회전 테스트를 통해 구할 수 있는 전단 점도(η)를 대신하여 진동수에 따른 시료의 복합 점도(η^*)를 구할 수

있다. 이는 복합 탄성 계수(G^*) 및 각 진동수(ω)를 통해 모든 단일 측정 포인트에서 식 (1)에 의해 복합점도를 계산할 수 있다.

$$|\eta^*| = \frac{G^*}{\omega} \quad (1)$$

여기서 η^* 는 복합점도, G^* 는 탄성 계수, 그리고 ω 는 진동수를 나타낸다.

각각에 다른 연화점을 가진 석유계 피치의 복합점도를 Fig. 1에 나타내었다. 다른 연화점을 가진 석유계 피치는 낮은 진동수 영역대에서 연화점이 가장 높은 P-Pitch 4는 낮은 연화점의 석유계 피치보다 높은 복합점도 값을 나타내었으며, Table 1과 같이 연화점이 높은 석유계 피치일수록 피치내에 존재하는 퀴놀린 불용해성 물질(Quinoline insoluble, QI)이 뚜렷하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 온도 및 시간에 의해 제조되는 석유계 피치[9,19,20]는 피치내에 저비점 물질이 휘발되고, 중축합 반응 등 다양한 화학반응에 의한 불용해성 물질들이 형성되어 점도에 영향을 미치는 것으로 판단된다[10,21]. 또한 P-Pitch 4에 비해

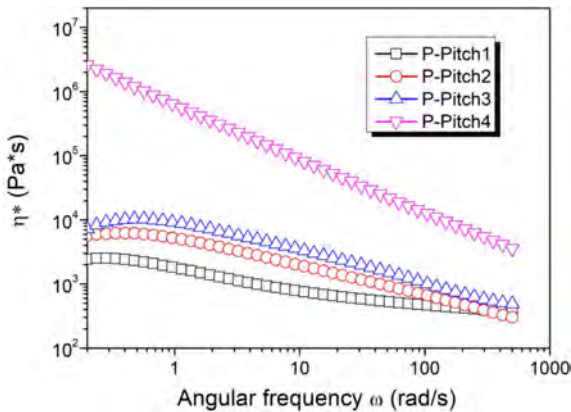


Fig. 1. The plots of Complex viscosity (η^*) versus frequency determined at softening point of petroleum pitches

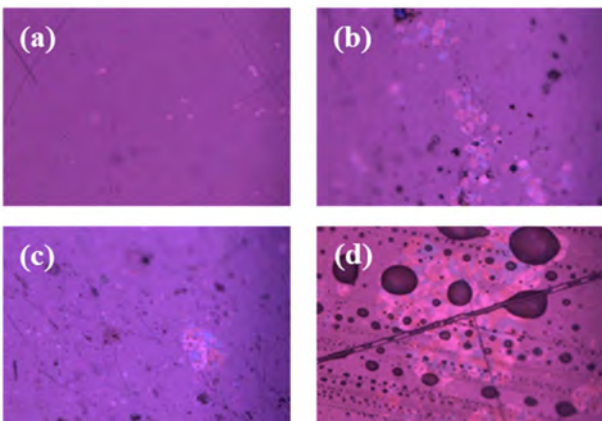


Fig. 2. Polarized light micrographs of petroleum pitches; (a) P-Pitch 1, (b) P-Pitch2, (c) P-Pitch 3, and (d) P-Pitch 4

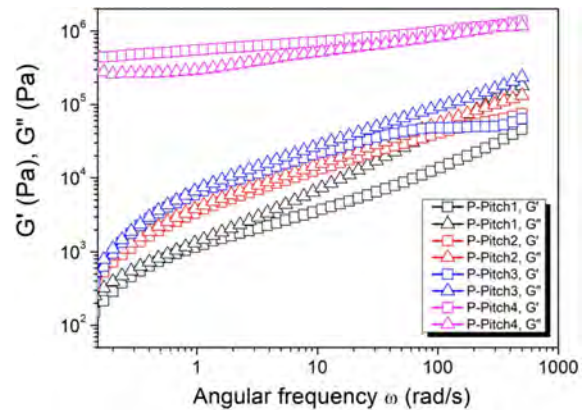


Fig. 3. The plots of Storage modulus (G') and loss modulus (G'') versus frequency determined at softening point of petroleum pitches

낮은 연화점을 갖는 석유계 피치는 각각에 연화점에서 진동수 의존에 대한 점탄성 거동을 관찰하였을 경우, 높은 진동수 영역대에서도 크게 점도가 감소하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 2에 나타내었듯이 석유계 피치를 편광현미경으로 관찰하였을 경우, 등방성의 성질이 강하거나 일부의 피치내에 불용해성 물질 또는 이방성의 성질을 갖는 메조페이스 구조가 피치의 점도에 영향을 미칠 정도로 크게 형성되지 않아 일정 온도에서의 유동성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 석유계 피치의 유연학적 특성을 통해 피치를 구성하는 등방성 또는 이방성의 분자구조 차이가 있는 것으로 판단된다[11,17,22,23]. 또한, 피치의 점탄성 특성 측정시 연화점보다 너무 높은 측정온도는 피치내에 열에 의해 발생하는 가교 반응의 가능성을 높이고 불용해성 물질 형성의 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Fig. 3은 진동수에 대한 석유계 피치의 점탄성 특성을 나타내었다. 석유계 피치의 저장탄성률 및 손실탄성률의 점탄성 거동은 높은 진동수 범위에서는 손실탄성률의 값이 저장탄성률의 값보다 높았지만, 낮은 진동수 범위에서는 두 탄성률의 값이 동일한 것을 확인할 수 있었다. 이는 피치가 용융할 수 있는 최소 온도인 연화점에서 피치의 점탄성 거동은 낮은 진동수 범위에서는 진동수에 대한 저장탄

Table 2. Coordinates of intersection points of G' , $G'' = f(\nu)$ dependence determined for the petroleum pitches

Symbol of compound	Measurement temperature (°C)	Coordinates of intersection points	
		Frequency (rad/s)	$G'=G''$ (Pa)
P-Pitch 1	140	1.14	49.48
P-Pitch 2	170	1.61	48.50
P-Pitch 3	185	0.48	49.29
P-Pitch 4	250	297	43.18

성질을 갖지만 진동수가 증가할수록 손실탄성률이 역전하는 것으로 보아, 석유계 피치는 등방성을 나타내며 유동성이 높은 것으로 판단된다. Table 2는 G' , $G'' = f(\nu)$ 의존성에 대한 교차점을 나타낸 것으로, 석유계 피치에 대한 G' , G'' 의 교차점은 피치내에 QI 함량이 증가할수록 교차점이 낮은 진동수 쪽으로 하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 각각에 연화점 온도에서의 석유계 피치가 유동성을 갖는 시간대가 다르다고 판단되며, 석유계 피치가 용융되어 진동수에 대한 높은 저장탄성률을 가질수록 더 높은 기계적 저항을 가

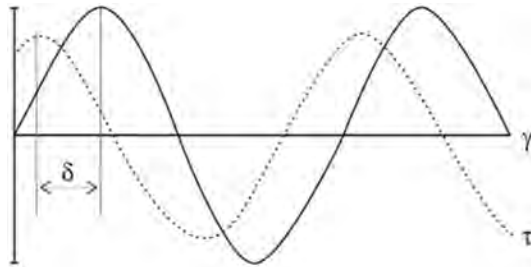


Fig. 4. Oscillatory test for viscoelastic behavior

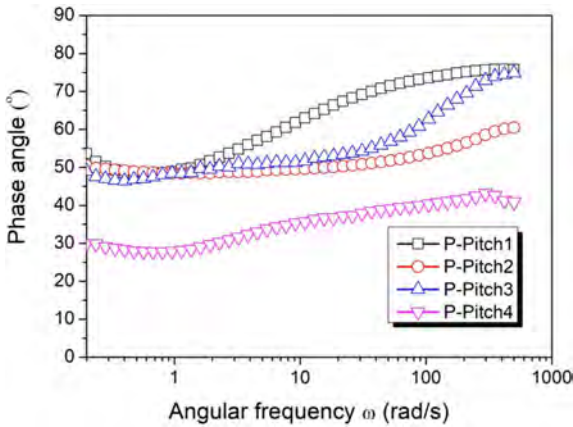


Fig. 5. The plots of phase angle (δ) versus frequency determined at softening point of petroleum pitches

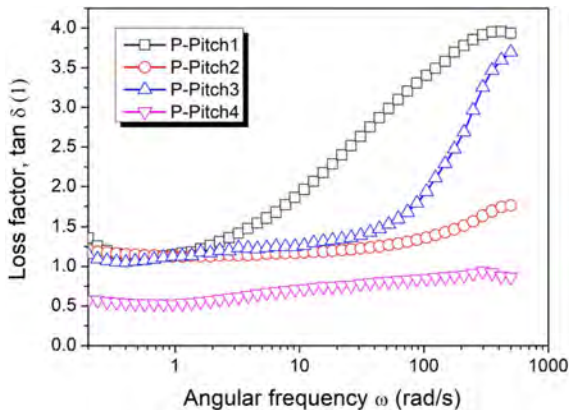


Fig. 6. The plots of Loss Factor ($\tan \delta$) versus frequency determined at softening point of petroleum pitches

지고 있음을 나타낸다[9,24,25].

일반적으로 시료에서는 점탄성 거동을 나타내며, 이 경우 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 두 진폭 값 간의 시간 지연에서 확인할 수 있는 것처럼 전단 변형(γ)과 전단 응력(τ)의 사인 곡선 간에 상 변이가 나타난다. 이러한 사인 곡선에서 응답 신호에 대한 시간 지연을 위상차(δ)라하며, 위상차(δ)의 각도는 항상 $0 \sim 90^\circ$ 이다[9].

Fig. 5와 Fig. 6은 석유계 피치의 위상차와 손실 계수 사이의 진동수 관계(loss tangent, $\tan \delta$)를 나타내었다. 용융상에 석유계 피치는 유체 액상 상태의 경우 위상차의 각도가 항상 $45 \sim 90^\circ$ 로 점탄성 액체이며, 겔 또는 고체의 상태의 경우 위상차의 각도는 $0 \sim 45^\circ$ 로 점탄성 고체를 나타낸다. 이러한 석유계 피치의 점탄성 거동은 P-Pitch 4를 제외한 피치의 경우 위상차(δ)가 $45 \sim 80^\circ$ 로 탄성 부분보다는 유동성을 갖는 점성 부분이 강하다. 또한, P-Pitch 4는 Table 1에 나타내었듯이 QI 함량이 높고 이방성의 성질이 뚜렷하여 위상차(δ)가 45° 이하로 점성 부분보다는 고체에 가까운 탄성 부분에 속한다.

Fig. 6에 나타내었듯이 석유계 피치의 손실 계수($\tan \delta$)는 원칙적으로 손실계수가 1보다 크면 액체와 같은 점성이 나타내며, 손실계수가 1보다 작은 경우는 고체와 같은 점성이 더 지배적이다. 이와 같이, 각각에 다른 연화점과 진동수에 대한 저장탄성률을 갖는 석유계 피치의 손실계수 낮은 진동수에서의 석유계 피치는 초기 상태 및 졸-겔 전이에 있어서 진동수가 증가함에 따라 유동성을 갖는 액체와 같은 점성 특성을 나타내었으며, QI 함량이 높은 P-Pitch 4의 경우 진동수가 증가하여도 손실계수는 0.5로 고체와 같은 점성 특성을 나타내었다.

3.2 페놀수지/석유계 피치의 유연학적 특성

석유계 피치가 첨가된 페놀수지 혼합물의 유연 특성은 경화 온도와 시간 스위에 따라 점탄성 거동을 Fig. 7에 나타

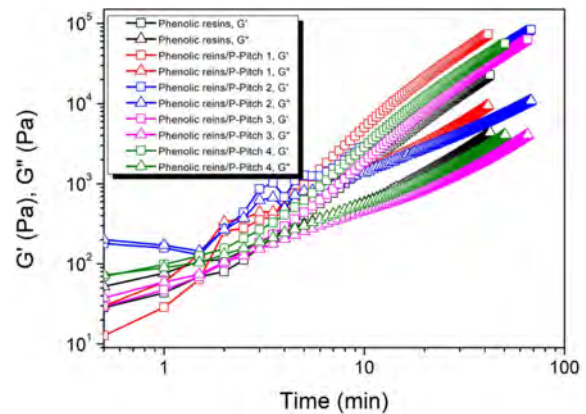


Fig. 7. The plots of storage modulus (G'), loss modulus (G'') of B-stage blends of phenolic resins/petroleum pitches versus time determined at 200°C

내었다. 일반적인 고분자 수지의 온도와 응력에 따른 경화 거동은 수지의 점탄성 거동을 통해 확인할 수 있으며, 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')이 교차하는 지점($\tan \delta = 1$)으로 겔화가 시작되는 지점(gel point)으로 겔화점은 다음 식 (2)을 통하여 나타낼 수 있다[26-28].

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2)$$

유변학적으로 보았을 때 저장탄성률과 손실탄성률이 교차하는 지점(crossover point)을 겔화점으로 해석하며, 저장탄성률이 손실탄성률보다 작으면 수지는 액체와 같은 점성을 나타내며, 저장탄성률이 손실탄성률보다 크면 수지는 고체와 같은 점성이 더 지배적이다. 이는 페놀수지는 경화반응으로 인해 망상 구조가 형성되고, 액체에서 고체로 상전이 일어나는 것으로 판단된다[27,29]. Fig. 7에 나타내었듯이 B-stage 상태의 페놀수지/석유계 피치의 혼합물은 측정온도에 의해 초기에는 졸-겔 상태임을 나타냈다. 저장탄성률 및 손실탄성률의 값은 등온조건에서 시간 의존성에 대한 점탄성 거동을 관찰한 결과, 약 1~2분을 초과하면서 두 탄성률의 값은 지속적으로 증가하고 탄성 특성이 증가함을 확인하였다. 이는 약 5분 동안 손실탄성률의 값은 저장탄성률에 비해 높았으며($G' < G''$), 후기 단계에서는 페놀수지는 고체의 점성 특성을 나타내고, 경화거동을 나타내었다. 저장탄성률 및 손실탄성률 변화를 측정하여 일정 온도에서 경화가 완료되는 시점까지 걸리는 시간을 파악할 수 있으며, 시간에 따른 열경화성 수지의 경화도를 파악하는 데에 중요한 요인으로 판단된다.

Fig. 8은 페놀수지의 경화온도와 시간에 따른 페놀수지의 경화거동을 손실계수를 통해 나타내었다. 시간이 지남에 따라 페놀수지의 점탄성 거동은 Fig. 7과 유사하게 석유계 피치가 혼합되지 않은 페놀수지의 경우 초기에 측정 온도에서는 액체에 가까운 점성 특성을 나타내었다. 또한 석

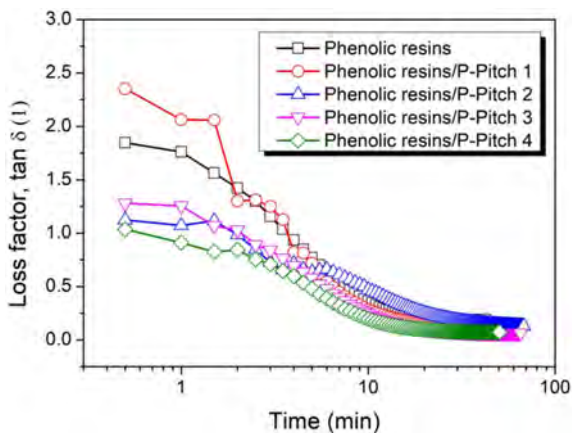


Fig. 8. The plots of loss factor ($\tan \delta$) of B-stage blends of phenolic resins/petroleum pitches versus time determined at 200°C

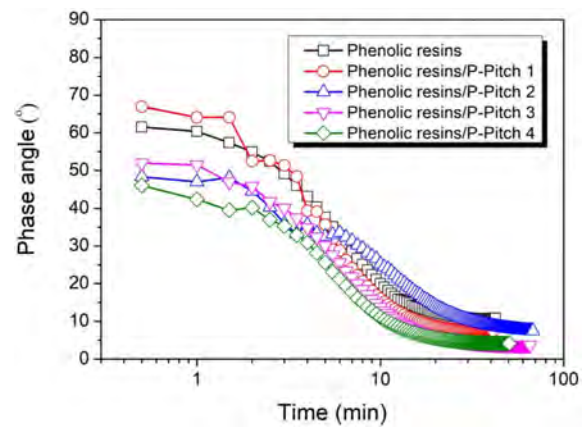


Fig. 9. The plots of phase angle (δ) of B-stage blends of phenolic resins/petroleum pitches versus time determined at 200°C

유계 피치가 혼합된 페놀수지는 액체보다는 졸-겔에 가까운 점성 특성을 나타내었으며, 연화점이 높은 석유계 피치가 혼합될수록 저장탄성률과 손실탄성률 만나는 교차점이 빠르게 나타내었다. 이는 연화점 높은 피치인 P-Pitch 4의 경우 고체에 가까운 점성 특성으로 페놀수지의 점도를 저하시키고, 저장탄성률의 값이 증가하여 기존 페놀수지에 비해 경화거동을 보다 빠르게 촉진시키는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 각각에 다른 연화점을 가진 석유계 피치를 첨가한 페놀수지의 위상차(δ)를 나타내었다. 페놀수지/석유계 피치 혼합물은 초기에는 위상차의 각도가 45~70°로 점탄성 액체이며, 연화점이 높은 피치가 첨가될수록 겔에 가까운 점성 특성을 나타내었다. 또한, 연화점이 높은 석유계 피치를 첨가할수록 페놀수지의 유동성을 저하시키고, 빠른 경화거동을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 불용해성 물질이 적고 연화점이 낮은 P-Pitch 2가 첨가된 페놀수지의 경우 연화점이 높은 석유계 피치와는 반대로 다소 느린 경

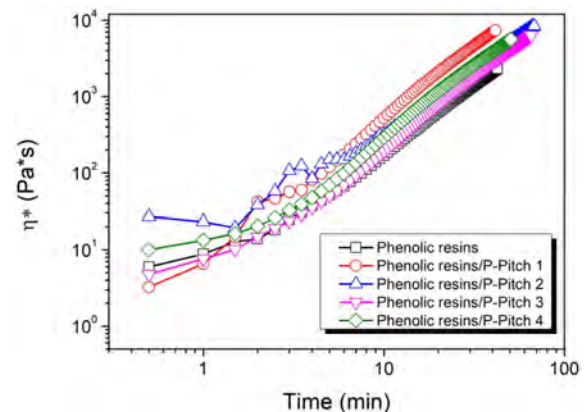


Fig. 10. The plots of complex viscosity (η^*) of B-stage blends of phenolic resins/petroleum pitches versus time determined at 200°C

화거동을 나타내었다. 이는 연화점이 높은 석유계 피치보다는 QI 함량도 적고 낮은 연화점을 갖는 석유계 피치를 첨가한 페놀수지는 고온에서의 열안정성을 부여하고 경화거동 늦춤으로써, 고온용 탄소복합재의 함침시 기존 페놀수지에 비해 우수한 함침용 수지로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 10는 페놀수지/석유계 피치 혼합물의 복합점도를 나타낸 것으로 경화온도에서의 시간에 대한 점성 특성을 확인하였다. 페놀수지 혼합물의 복합점도는 연화점이 높은 석유계 피치가 첨가될수록 빠른 경화 반응으로 인한 시간에 따른 점도 증가를 빠르게 나타내었으며, 기존 페놀수지의 경화시간에 비해 빠르고 완전한 가교를 초래하였다. 이러한 결과는 각각에 다른 연화점을 가진 석유계 피치를 첨가하여 함침용 수지로 사용함에 따라 페놀수지의 경화속도 및 경화거동을 늦출 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 각각에 다른 연화점을 갖는 석유계 피치의 유변학적 특성을 연구하였으며, 이를 페놀수지에 석유계 피치를 첨가하여 B-stage 형태의 페놀수지/석유계 피치 혼합물을 제조하였다. 또한, 다른 연화점을 갖는 석유계 피치를 첨가함으로써, 페놀수지의 경화거동과 열 유변학적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 결과로서, 각각에 다른 연화점을 갖는 석유계 피치는 연화점이 높을수록 피치내에 존재하는 퀴놀린 불용해성 물질인 QI 뚜렷하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 온도 및 시간에 의해 제조되는 석유계 피치는 피치내에 저비점 물질이 휘발되고, 중축합 반응 등 다양한 화학반응에 의한 불용해성 물질들이 형성되어 최종적으로 점도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이러한 다른 연화점을 갖는 석유계 피치를 페놀수지와 함께 혼합하였을 경우 연화점이 높을수록 페놀수지의 유동성을 감소시켰으며, 경화거동 또한 빠르게 촉진시키는 것을 확인할 수 있었다. 이는 각각에 다른 연화점의 석유계 피치를 첨가함에 따라 페놀수지의 경화속도 및 경화거동을 조절할 수 있었으며, 이 중 P-Pitch 2가 첨가된 페놀수지 혼합물의 경우 동일한 경화온도 조건에서 다른 페놀수지에 비해 유동성도 우수하며, 안정적인 경화거동을 나타내었다.

후 기

본 연구는 민·군 겸용기술개발 과제(인장강도 6.4GPa 급 초고강도 PAN계 탄소섬유 개발: 17-DC-MA-01-MKE)의 지원으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Park, S.J., Seo, M.K., Park, M.L., and Kim, H.Y., *Carbon Materials*, Myoungmoon Pub. Co., Seoul, Republic of Korea, 2015.
2. Yang, J.Y., Ko, J.K., Kim, B.S., and Seo, M.K., "Application and Standardization Trend of Carbon Fiber during the Fourth Industrial Revolution", *Fiber Technology and Industry*, Vol. 21, No. 4, 2017, pp. 263-272.
3. Seo, M.K., and Park, S.J., "Manufacturing Method of Carbon Fibers and Their Application Fields", *Polymer Science and Technology*, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 130-140.
4. Yang, J.Y., Park, S.H., Park, S.J., and Seo, M.K., "Preparation and Characteristic of Carbon/Carbon Composites with Coal-tar and Petroleum Binder Pitches", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 26, No. 4, 2015, pp. 406-412.
5. Chockalingam, K., Saravanan, U., and Murali Krishnan, J., "Characterization of Petroleum Pitch using Steady Shear Experiments", *International Journal of Engineering Science*, Vol. 48, No. 11, 2010, pp. 1092-1109.
6. Blanco, C., Fleurot, O., Menendez, R., Santamaria, R., Bermejo, J., and Edie, D., "Contribution of the Isotropic Phase to the Rheology of Partially Anisotropic Coal-tar Pitches", *Carbon*, Vol. 37, No. 7, 1999, pp. 1059-1064.
7. Xuefeng, L., Jie, Z., and Kun, Q., "Densification Rate and Mechanical Properties of Carbon/carbon Composites with Layer-designed Preform", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 4, 2019, pp. 4167-4175.
8. Ehrburger, P., Sanseigne, E., and Tahon, B., "Formation of Porosity and Change in Binder Pitch Properties During Thermal Treatment of Green Carbon Materials", *Carbon*, Vol. 34, No. 12, 1996, pp. 1493-1499.
9. Majidi, B., Taghavi, S.M., Fafard, M., Ziegler, D., and Alamdari, H., "Discrete Element Method Modeling of the Rheological Properties of Coke/Pitch Mixtures", *Materials*, Vol. 9, No. 5, 2016, pp. 334.
10. Ciesinska, W., "Thermo-rheological Properties of Coal-tar Pitch modified with Phenol-Formaldehyde Resin", *J Therm Anal Calorim*, Vol. 130, No. 1, 2017, pp. 187-195.
11. Braga, C.P., Dutra, C.H.M.C., Castro, L.D., and Andrade, C.T., "Influence of Heat and Pressure Treatment on the Rheological Behavior of Petroleum Pitches", *Fuel*, Vol. 88, No. 5, 2009, pp. 853-860.
12. Dimitrienko, Y.I., "Modelling of Carbon-carbon Composites Manufacturing Processes", *Composites Part A*, Vol. 30, No. 3, 1999, pp. 221-230.
13. Hu, Y., Luo, R., Zhang, Y., Zhang, J., and Li, J., "Effect of Preform Density on Densification Rate and Mechanical Properties of Carbon/carbon Composites", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No. 3, 2010, pp. 797-801.
14. Matzinos, P., Patrick, J., and Walker, A., "The Efficiency and Mechanism of Densification of 2-D C/C Composites by Coal-tar Pitch Impregnation", *Carbon*, Vol. 38, No. 8, 2000, pp.1123-1128.
15. Behnood, A., and Gharehveran, M.M., "Morphology, Rheology, and Physical Properties of Polymer-modified Asphalt Binders",

- European Polymer Journal*, Vol. 112, 2019, pp. 766-791.
16. Yang, J.Y., Park, J.H., Kuk, Y.S., Kim, B.S., and Seo, M.K., "One-Step Densification of Carbon/Carbon Composites Impregnated with Pyrolysis Fuel Oil-Derived Mesophase Binder Pitches", *Journal of Carbon Research*, Vol. 6, No. 1, 2020, pp. 5.
 17. Yang, J.Y., Kim, B.S., Park, S.J., Rhee, K.Y., and Seo, M.K., "Preparation and Characterization of Mesophase Formation of Pyrolysis Fuel Oil-derived Binder Pitches for Carbon Composites", *Composites Part B*, Vol. 165, 2019, pp. 467-472.
 18. Sekhar, N.C., and Varghese, L.A., "Mechanical, Thermal, and Rheological Studies of Phenolic Resin Modified with Intercalated Graphite prepared Via Liquid Phase Intercalation", *Polymer Testing*, Vol. 79, 2019, pp. 106010.
 19. Li, X., and Li, Q., "Rheological Properties and Carbonization of Coal-tar Pitch", *Fuel*, Vol. 75, No. 1, 1996, pp. 3-7.
 20. Khandare, P.M., Zondlo, J.W., Stansberry, P.B., and Stiller, A.H., "Rheological Investigations of Pitch Material Part II: Viscosity Measurement of A240 and ARA-24 Pitches using a High-temperature High-pressure Rheometer", *Carbon*, Vol. 38, No. 6, 2000, pp. 889-897.
 21. Kundu, S., and Ogale, A.A., "Rheostructural Studies on a Synthetic Mesophase Pitch during Transient Shear Flow", *Carbon*, Vol. 44, No. 11, 2006, pp. 2224-2235.
 22. Nutz, M., Furdin, G., Medjahdi, G., Mareche, J.F., and Moreau, M., "Rheological Properties of Coal tar Pitches Containing Micronic Graphite Powders", *Carbon*, Vol. 35, No. 7, 1997, pp. 1023-1029.
 23. Yu, R., Liu, D., Lou, B., Zhu, W., Guo, S., Gong, X., Zhang, Z., Ye, J., and Zhu, C., "The Effect of Solvent Extraction on Petroleum Pitch Compositions and their Pyrolysis Behaviors", *Fuel*, Vol. 247, 2019, pp. 97-107.
 24. Dumont, M., Dourges, M.A., Paillet, R., and Bourrat, X., "Mesophase Pitches for 3D-carbon Fibre Preform Densification: Rheology and Processability", *Fuel*, Vol. 82, No. 12, 2003, pp. 1523-1529.
 25. Miyajima, N., Akatsu, T., Ito, O., Sakurovs, R., Shimizu, S., Sakai M., Tanabe Y., and Yasuda E., "The Rheological Behavior during Carbonization of Iodine-treated Coal tar Pitch", *Carbon*, Vol. 39, No. 5, 2001, pp. 647-653.
 26. Yang, X., and Frazier, C.E., "Influence of Organic Fillers on Rheological Behavior in Phenol-formaldehyde Adhesives", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 66, 2016, pp. 93-98.
 27. Na, H.Y., Yeom, H.Y., Yoon, B.C., and Lee, S.J., "Cure Behavior and Chemorheology of Low Temperature Cure Epoxy Matrix Resin", *Polymer(Korea)*, Vol. 38, No. 2, 2013, pp. 171-179.
 28. Rindusit, S., and Ishida, H., "Gelation Study of High Processability and High Reliability Ternary Systems based on Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins for an Application as Electronic Packaging Materials", *Rheol Acta*, Vol. 41, No. 1-2, 2002, pp. 1-9.
 29. Domínguez, J.C., Alonso, M.V., Oliet, M., and Rodríguez, F., "Chemorheological Study of the Curing Kinetics of a Phenolic Resol Resin Gelled", *European Polymer Journal*, Vol. 46, No. 1, 2010, pp. 50-57.