

論文

핏치계 중공형 탄소섬유의 제조 및 특성 (I) 핏치 전구체로 부터 제조

이영석* · 김종필** · 이보성*

Preparation and Characteristics of Pitch-based Hollow Carbon Fibers (I) Preparation from Pitch Precursor

Y.S. Lee*, J.P. Kim** and B.S. Rhee*

ABSTRACT

Hollow carbon fibers(HCFs) are produced from two kinds of pitches, isotropy and anisotropy (mesophase), through two cylinder annular type spinnerettes. Thickness and surface area of the fibers are determined mainly by the pressure of N_2 gas flowing into spinnerette and also are affected by spinning temperature and winding velocity. It was observed that stabilization time was needed longer for thicker fibers. In case of thinner fibers the stabilization process required, of course, shorter time, but the stabilized products could not be easily handled because of its weakness. Uniform hollow carbon fibers could be produced from pitch precursors by controlling properly the spinning temperature, and the processing conditions of stabilization and carbonization.

초 록

이중 원통형 방사기(two cylinder annular type spinnerette)로 등방성 및 메조페이스 핏치로부터 안정적인 조건으로 중공 탄소섬유 (HCFs, hollow carbon fibers)를 제조하였다. 섬유의 두께와 표면적은 방사기의 내부에 주입된 질소의 압력에 의해서 결정되며, 또한 방사 온도 및 권취 속도에 의해서도 영향을 받았다. 등방성 및 메조페이스 핏치에 관계없이 두께가 두꺼울수록 산화 안정화 시간은 길었으며 두께가 얇으면 산화 안정화 시간이 짧았으나 쉽게 부서진다는 것을 알았다. 결론적으로 방사 온도, 안정화, 및 탄화 조건 등을 적절히 조절하여, 핏치 전구체로부터 중공 탄소섬유를 균일하게 제조할 수 있었다.

1. 서 론

탄소섬유(carbon fiber; CF)는 전구체(precursor)에 따라 분류할 수 있는데 PAN(polyacrylonitril)계, rayon계, pitch계 탄소섬유와 기상 성장 탄소섬유(VGCF, vapor grown carbon fibers) 등이 있다. rayon계 탄소섬유는 인장 강도

가 PAN계 탄소섬유보다 낮고 modulus가 핏치계 탄소섬유보다 못하다. 일본의 Endo[1,2]등을 중심으로 연구된 VGCF는 고온에서 단결정인 휘스커(whisker)상태로 제조되는데 실험실적 규모에 불과하다. PAN계 CF는 인장 강도가 매우 높지만 탄성률이 약하므로 이를 보완할 수 있는 핏치계 탄소섬유가 개발되었다. 핏치계 탄소섬유는 고성능 탄

* 충남대학교 화학공학과

** 삼성화학 페인트(주)

소섬유(HPCF, high performance carbon fibers)와 범용 탄소섬유(GPCF, general performance carbon fibers)로 분류되는데, PAN계 보다 전구체의 단가가 저렴하며 수율이 매우 높다.

최근 핏치계 탄소섬유의 연구 동향은 탄성률이 높지만 강도가 낮은 단점을 보완하기 위해 고강도 핏치계 CF를 제조하는데 중점을 두고 있다. Edie와 Fain[3-5]등은 non-circular탄소섬유를 통하여 고강도의 탄소섬유를 얻고자 하였는데 C-shaped, trilobal, octalobal CF 등을 제조하여 발표한 바 있다. 또한 김[6]은 C-형 섬유의 제조, 이 등[7]은 5-6 μ m의 가는 섬유와 C-형 탄소섬유의 제조를 통하여 인장 강도와 탄성률이 증가되었음을 보고하였다. 일반 합성 섬유의 경우 triangle, C-형태의 방사기를 이용하여 중공 섬유를 제조하지만 핏치의 용융방사에 있어서는 핏치의 점도가 온도에 따라 민감하게 변화하기 때문에 중공 탄소섬유를 제조하기 어렵고, 특히 중공 탄소섬유의 두께와 크기를 조절하기가 곤란하다.

따라서 본 실험에서는 coaxial two cylinder모양의 annular type 방사기를 제작하여 내부 cylinder과 외부 cylinder 사이로 핏치를 유도하고, 내부 실린더 안쪽으로 N₂ gas를 주입하면서 용융방사하여, 균일한 중공 탄소섬유(HCF, hollow carbon fibers)를 제조하고 이들의 형태학적 구조와 조직을 살펴보면, 또한 기계적 물성을 측정하여 그 특성을 알아보고자 하였다. 이와 같은 연구는 중공 탄소섬유가 재료의 경량화에 기여하고, 섬유 강화 재료 내에서 충격 흡수가 잘 이루어져 더 강한 재료를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 섬유의 중공 특성 때문에 다공성 탄소 재료를 요구하는 연료 전지의 전극이나 활성 탄소섬유의 제조, 효소용 담체 및 물질의 분리 공정에도 이용될 수 있으리라는 전망이 있어서 수행하였으며, 본 논문에서는 우선 등방성 및 이방성(메조페이스) 핏치로부터 속이 빈 균일한 중공 탄소섬유를 더욱 안정적인 조건으로 제조하여 그 특성을 고찰하는데 초점을 맞추었다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

실험에 사용된 핏치는 전보[8,9]에서 보고된 대

로 정유 공장의 납사분해 잔사유(naphtha cracking bottom oil)를 개질하여 방사성이 좋은 등방성 핏치와 콜타르 핏치를 용매 추출법(solvent extraction)으로 primary QI(quinoline insoluble)를 제거한 후 free QI coal tar핏치를 2단계 열처리법에 의해 제조한 메조페이스(이방성) 핏치를 이용하였다. 이들 핏치는 연화점이 높아 산화안정성이 좋은 것들을 선택한 것으로 탄소섬유를 제조하는데 적절한 조건을 갖추고 있다.

2-2. 실험 장치

중공 탄소섬유를 제조하기 위해 본 실험실에서 자체 고안한 [10] 이중 원통형 방사기(two cylinder annular type spinnerette)를 이용하였다. 이 방사 장치는 질소압을 이용하여 가압하는 장치이며, capillary를 annular형태로 제작하여 내부 실린더로 질소 흐름을 주는 system이다. 방사기는 고온에서도 열변형이 잘 일어나지 않는 SUS316을 사용하였고, 방사기 둘레에는 균일한 열공급을 위하여 copper block을 설치하였다. 분해, 세척, 조립이 용이하도록 4단계로 나누어 조립하도록 제작되었으며, 핏치의 흐름이 쉽게 유도되도록 설계하였다. annular type의 capillary에서 외부 실린더의 내경은 1.4mm, 내부 실린더의 외경은 1mm이며, 그 사이의 두께는 0.2mm이고, 길이는 0.8mm이다. 따라서 L/B = 4인데, 이것은 기초 실험을 통하여 적정 조건으로 선정된 것이다. 이렇게 하여 용융방사된 핏치섬유는 매우 쉽게 부서지므로 취급할 때 매우 깊은 주의를 필요로 하며 특히 중공 핏치섬유는 원형 핏치섬유보다 더 부서지기 쉽기 때문에 부서짐을 방지하기 위해 15cm로 절단된 핏치섬유를 stainless steel망으로 제작된 1×2×15cm크기의 box속에 넣고 산화로에서 안정화하였다. 또한 탄화 공정은 고온용 칸탈선을 열원(heating element)으로 사용하였고, 로(furnace)안에 mulite관을 설치하여 그 속에 시료를 넣고 탄화하였다. 탄소가 고온의 공기 중에서 연소하므로 N₂ gas를 2~3 liter/min.으로 주입시켜 불활성 분위기를 조성하였다.

2-3. 실험 방법

2-3-1. 핏치의 분석

원료 핏치의 물성은 탄소섬유의 방사성, 산화안정성, 탄화 특성 및 기계적 물성을 크게 좌우하는 가장 큰 인자이다. 핏치의 용해도는 ASTM D 2318법으로 측정하였다. n-hexane, benzene, quinoline으로 핏치를 녹여서 soluble과 insoluble으로 분리하여 측정하였다. 핏치 0.5~1g을 각 solvent에 넣고 60℃부근에서 1시간 정도 교반시킨 후 여과하여 건조시켰다. 여과에 사용된 filter는 Whatman No. 41(HI용), glass filter 1G4(BI용), berlin porcelain filtration crucible 2P2(QI용)이다. 또한 핏치를 원소 분석하여 C, H, N의 함량을 알아보았다.

2-3-2. 핏치의 용융방사

방사 온도는 연화점 보다 약 50℃정도 높은 용융점(melting point)부근이었다. 등방성 핏치는 290~320℃, 메조페이즈 핏치의 경우는 350~360℃에서 방사하였다. 방사 압력은 0.5~2atm 범위였으며, capillary내부 실린더 안으로 흐르는 질소 흐름 속도는 5~10ml/min.이었다. 권취기(winder bobbin)의 직경이 작은 것을 사용하였을 경우 쉽게 부러지므로 직경이 비교적 큰 30cm의 것을 사용하였다.

2-3-3. 방사된 핏치의 열처리

탄화시 섬유의 형태를 유지시키기 위해 가교 결합으로 이끄는 안정화 공정이 필요한데 이 실험에서는 산화를 통하여 이루었다. 산화 온도는 등방성 핏치와 이방성 핏치의 연화점, 방사온도 등이 다르므로 각각 등방성인 경우 280℃, 이방성(메조페이즈)인 경우는 320℃로 하였다. 이때의 승온 속도(heating rate)는 모두 3℃/min.으로 고정하였고, 산화 온도에 도달한 후, 0, 30, 60, 90min의 순으로 시료를 꺼내어 중량의 증감을 측정하였다. 탄화

공정은 고온에서 행하여 산화시 첨가된 산소, 잔류하는 수소 등을 제거하는 작업으로서 등방성 핏치 및 메조페이즈 핏치계 모두 1000℃에서 30분간 실행되었다. 이때 승온속도는 10℃/min.이었다. 탄화 후 중량의 증감을 평량하여 알아보았다. Table 1에 열처리 조건을 나타내었다.

2-4. 분 석

산화 및 탄화된 섬유의 C, H, N, O의 함량을 측정하여 실험 조건에 따른 원소 함량 변화를 알아보기 위해서 원소 분석을 행하였다. 사용된 기기는 YANACO, CHN corder MT-3이고, 잘게 자른 섬유를 2g씩 넣어 연소하여 각 column에서 원소를 분석하였다. 미리 사용된 표준 물질은 acetanilide, p-nitroaniline, antipyrine이며, 연소로는 950℃, 산화로는 850℃, 그리고 환원로는 550℃였다.

섬유 단면의 형태 및 조직 관찰과 단면적 측정을 위해 광학현미경(polarized light microscope : Leitz orthoplan-pol)과 주사 전자현미경(SEM : scanning electron microscope) 관찰을 하였다. 편광현미경 관찰용 시편은 폴리에스테르 수지에 섬유를 함침시켜 경화시킨 후 #200, 600, 1200, 1500 sand paper 순으로 연마한 후 형검위에 2~3μm 입자의 알루미늄 분말과 함께 마무리 연마하여 준비하였고, SEM은 섬유 다발을 작게 자른 아크릴 판 사이에 끼우고 고정시켜 gold coating한 후 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 원료 핏치의 특성 분석

원료 핏치의 특성은 탄소섬유의 제조시 방사, 산화, 탄화는 물론 최종 기계적 물성과 섬유의 구조

Table 1. Heat treatment conditions of as-spun fibers for hollow carbon fibers.

Processes	Pitch Fibers	Temperature (°C)	Holding time (min.)	Heating rate (°C/min.)
Oxidation	Isotropic	280	0 ~ 90	3
	Mesophase	320	0 ~ 90	3
Carbonization	Isotropic, Mesophase	1000	30	10

적 특성에 큰 영향을 미친다. 가급적이면 핏치는 방사성이 좋으면서도 고분자일수록 좋고, 산화성이 좋아야 하며 최종적으로 얻은 탄소섬유의 탄소 수율(carbon yield)이 좋아야 한다. 이 조건에 적합한 NCB-oil로부터 제조된 등방성 핏치와 콜타르 핏치로부터 제조된 메조페이스 핏치를 선정하여 실험하였다. 이들의 특성 규명을 용해도, 원소 분석, 연화점 및 광학적 이방성 측정 등으로 행하였다.

용해도는 n-hexane, benzene, quinoline을 사용하며 시료를 측정하였는데 Fig.1에서 알 수 있듯이 등방성 핏치의 경우 HI-QI(n-hexane insoluble - quinoline insoluble)가 91% 이상을 차지하였고, 메조페이스 핏치는 BI(benzene insoluble) 성분이 95%이상의 함량을 나타내었다. 등방성 핏치인 경우 광학적 이방성이 전혀 없었고 BI-QI성분이 많아서 산화에 용이하였으며, 탄소 수율이 높았다. 메조페이스 핏치인 경우 QI성분이 50%이상이면 불용성분이 많이 포함되어 있고, 너무 낮으면 광학적 이방성의 함량이 떨어져 방사에서 절사의 원인이 된다. 따라서 광학적 이방성 함량이 높고, QI함량이 적은 핏치가 유용한데, 본 연구에서 사용된 핏치는 용융방사에 적당한 것으로 나타났다.

원소 분석의 결과를 보면 등방성 핏치의 탄소가 약 90%, 수소 함량이 약 5%였고, 메조페이스 핏치

는 탄소가 약 91%, 수소는 약 4%정도였다. 이 두 핏치 모두 탄소가 90%이상으로 매우 높아 최종 탄소섬유 수율이 높을 것으로 기대되었다. H의 함량이 약 4~5%정도를 나타냈는데, 4%이하로 내려가면 불용성분이 많음을 의미하므로 좋지 않다.

연화점을 살펴보면, 등방성 및 메조페이스 핏치 모두가 상당히 높은 온도를 나타냈는데, 이는 산화 승점에 좋은 영향을 준다. 이는 방사된 핏치 섬유가 산화되려면 일정한 열량이 필요한데 연화점이 낮을 경우 섬유 형상을 잃어버리기 쉽기 때문이다. 광학적 이방성 함량을 살펴보면, Fig. 2에서 알 수 있듯이 등방성 핏치에는 없었고, 메조페이스 핏치는 98%이상 있는데 거기에는 등방성 핏치의 작은 섬(island)들이 몇 개 존재할 뿐이었다.

핏치의 용해도, 원소 분석, 연화점 그리고 광학적 이방성 함량 측정치들을 Table 2에 나타내었다.

2. 핏치의 용융방사

핏치의 용융방사는 원료 핏치의 유동적 성질과 방사기 및 방사 조건에 따라 적정 조건을 선택하는 것이 중요하다. 등방성 핏치는 용융온도에서 연신 거동시 newtonian fluid와 같다고 윤 등[11]은 보고하였고, Edie와 Dunham[12]은 메조페이스 핏치의 연신 점도는 온도에 크게 의존한다고 하였다. 방사 온도와 압력, spinnerette의 형태, 메조페이스

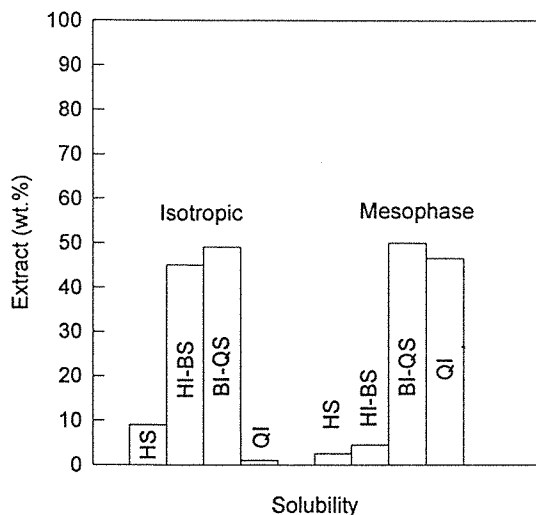


Fig. 1. Solubility of precursor pitches by solvent extraction.

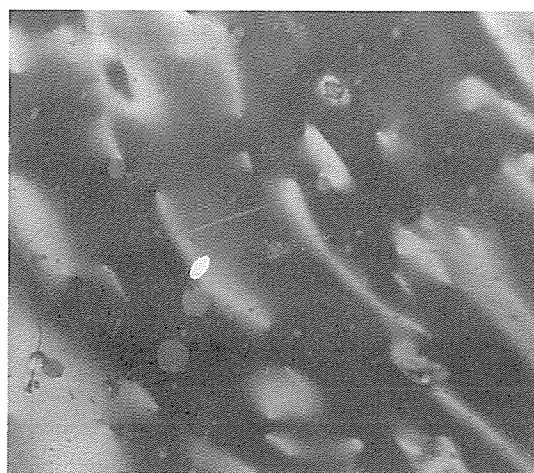


Fig. 2. Polarized light micrograph of mesophase spinnable pitch from coal tar.

Table 2. Characteristics of spinnable pitches

Pitches		Isotropic	Mesophase
Properties			
S.P.(°C)		245	305
Solubility (Wt.%)	HI	91.6	98.2
	BI	48.3	95.2
	QI	< 1.0	45.2
E.A.(Wt.%)	C	90.17	90.97
	H	5.14	3.85
	N	0.24	1.01
O.A.(%)		-	> 98

S.P. : Softening Point E.A. : Elementary Analysis
 O.A. : Optical analysis HI : n-Hexane insoluble
 BI : Benzene insoluble QI : Quinoline insoluble

스 함량, 그리고 권취속도(winding speed)에 의해 방사되는 동안 배향(orientation)의 정도가 좌우되며 섬유의 가늘기 및 기계적 특성이 결정된다. 또한, 메조페이즈 핏치인 경우에는 적은 양의 불용성분이 섞여 있어 연속권취를 할 수 없는 질사 현상이 때때로 일어나기 때문에 성공적인 연속 방사를 위해서는 stainless steel bead로 제작된 기공 1~2 μ m의 filter를 이용하여 핏치를 용융된 상태에서 여과 조제와 함께 여과(filtration)하는 전처리공정이 필요하다. filtrated된 핏치의 산화를 방지하기 위해 밀로부터 N₂ gas호름을 주었다. 이때 filtration동안 핏치가 filter를 빠져나가는 데 5~10atm의 높은 압력이 요구되었다. 이와 같이 전처리된 핏치를 이중 원형 방사기를 이용하여 중공섬유를 제조할 경우 Table 3에 나타낸바와 같이 방사기의 내부로 흐르는 질소의 양이 섬유의 두께와

단면적을 결정하며, 권취속도 또한 깊은 관계가 있음을 알 수 있었다.

방사기로부터 토출되는 질량 유속과 압력과의 관계를 Fig. 3에 나타냈다. 방사 온도와 압력이 일정할 때 내부에 N₂ 유속이 크면 마치 풍선 모양처럼 섬유가 부풀었으며, N₂ flow rate가 적으면 중공이 작게 형성되거나 형성되지 않았다. 원형 섬유의 연신 영역은 노즐로부터 5mm이내인데 비해 HCF의 경우 10mm 이내로 더 길었다. HCF를 위한 방사 온도는 원형 탄소섬유 경우의 온도에 비해 5~10°C정도 낮았다.

3. 산 화

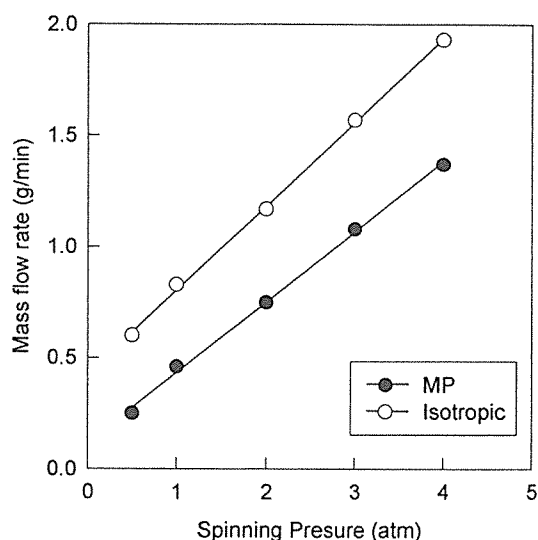


Fig. 3. Relationship between mass flow rate and pressure during melt spinning.

Table 3. Conditions and characteristics of melt spinning

pitches	type	spinning temp. (°C)	pressure (atm)	winding speed (m/min)	spinnability
Isotropic	Round	310	1	900	+++
	Hollow	305	1.5	600	++
Mesophase	Round	355	1	700	++
	Hollow	350	2	550	++

++ : Good,

+++ : Excellent

방사된 핏치의 안정화 공정은 산화 반응을 통해서 이루어졌으며 산화 온도까지 올린 후 체류(holding)하여 꺼낸 후 각 조건별 산화 정도와 그의 특성들을 알아보았다. 두꺼운 섬유일수록 환의 중심 부분이 산화되지 못하여 산화 시간이 길었고 여러 개의 작은 기포가 형성되었으며, 얇은 섬유일수록 산화 시간을 짧았지만 쉽게 부서졌다. 산화되는 동안 시간에 따른 중량 증가율을 Fig. 4에 나타내었다. 석유계 NCB oil로부터 제조된 등방성 핏치 섬유가 폴타르게 메조페이스 핏치섬유보다 더 좋은 산화 반응성을 보이고 있으며, 메조페이스 핏치는 90분에서 약간 감소하는 경향을 나타냈다. Fig. 5는 산화 시간에 따른 산소 함량을 나타낸 그래프로서 역시 등방성 핏치가 더 많은 산소를 함유하고 있다. 이 값은 Mochida 등[13]의 결과와는 다소 상이하게 나타났는데, 이는 섬유의 종류, 형태, 굵기, 그리고 방사 온도 등의 차이에서 오는 것으로 생각된다. 또한, 산화된 점도는 무게 증가(weight gain)나 산소 함량(O_2 -content)으로 알 수 있겠지만 가장 간단한 방법으로 산화된 섬유에 불을 가하여 보면 쉽게 알 수 있다. 산화되지 않은 핏치섬유는 쉽게 녹아 버리고, 미산화된 부분이 일부 포함된 섬유는 오그라들며, 완전히 산화된 섬유는 불을 가하여도 전혀 변형이 일어나지 않는다. 이것을 불용화도(fusibility)로 나타낼 수 있는데, 등방성 및 메조페

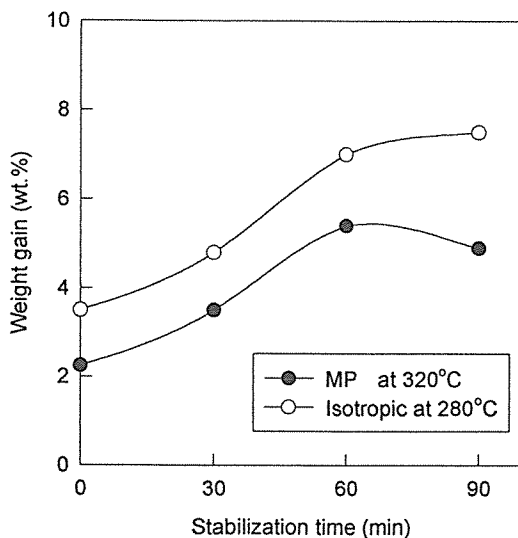


Fig. 4. Weight gain of hollow fiber during stabilization.

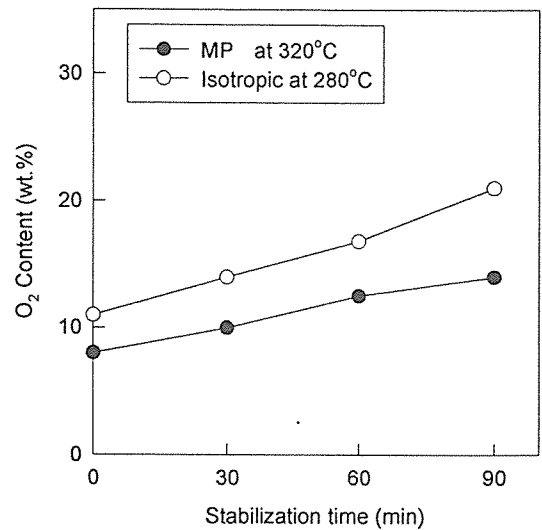


Fig. 5. Relationship between oxygen content and stabilization time.

이스 핏치계 섬유 모두 60분 이상에서는 완전히 산화되었고, 0, 30분에서는 오그라드는 현상을 관찰할 수 있었다. 산화 시간에 따른 섬유 내의 수소 함량 분포를 Fig. 6에 나타냈다. 메조페이스 및 등방

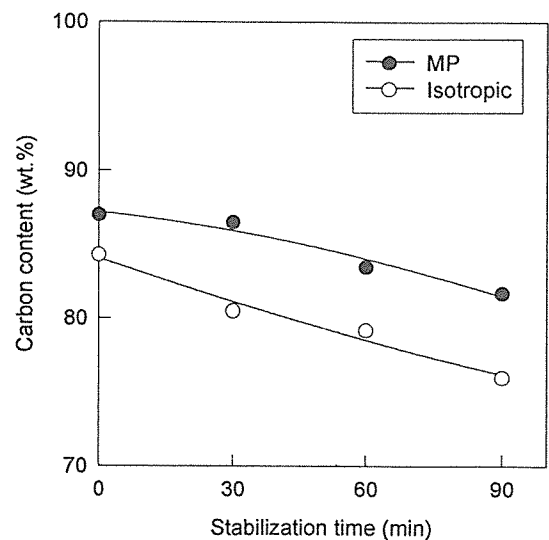


Fig. 6. Relationship between the variation of carbon and stabilization time.

성 핏치계 섬유 모두 산화 시간의 증가에 따라 감소함을 쉽게 알 수 있으며, 등방성 핏치계 섬유는 메조페이스계 섬유보다 더 기울기가 급하게 감소되는 것으로 보아 산화 반응성이 더 좋음을 알 수 있다. Fig. 7에 산화 시간에 따른 탄소 함량을 나타냈다. 시간에 따른 탄소의 함량이 감소하는 의미는 실제로 탄소가 섬유로부터 탈리된다고 보다는 산소의 침투와 첨가로 인해 무게 증가를 나타냈는데 그 증가된 무게로부터의 탄소 함량을 나타낸 것이기 때문이다.

4. 탄 화

일반적으로 탄화 공정은 고온에서 짧은 시간 안에 충분히 이루어 질 수 있어서[14], 그 조건을 1000℃에서 30분 동안 안정화된 섬유를 탄화하였다. Fig. 8에 탄화 후의 산화 시간에 따른 탄소섬유의 수율을 나타내었다. 이 값들은 핏치로부터 방사된 핏치섬유에 대한 최종 탄화된 섬유의 중량 비율이며 산화 시간에 의존함을 알 수 있다. 등방성, 메조페이스계 모두 산화 시간 60분에서 최고값을 나타내었다. 탄화된 섬유를 원소 분석해 보면 등방성 및 메조페이스계 모두 수소 함량이 1.0wt.%이하로 떨어졌고, carbon yield는 92wt.%이상이었다. 등

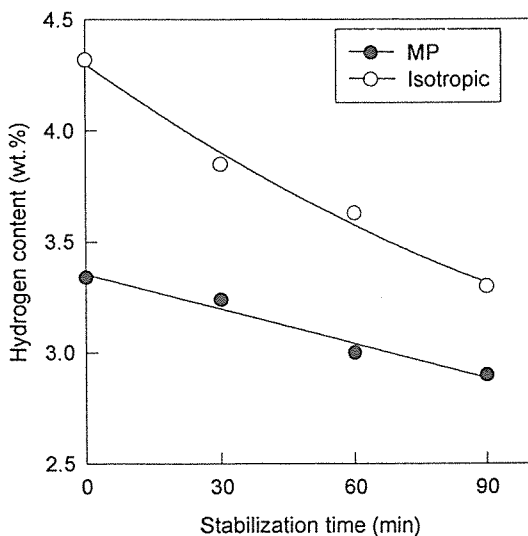


Fig. 7. Relationship between the variation of fixed hydrogen and stabilization time.

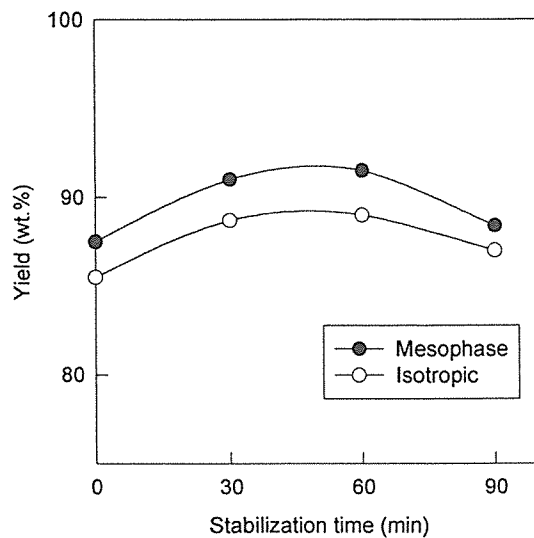


Fig. 8. Carbon fiber yield as a function of stabilization time after carbonization at 1000℃.

방성 핏치로부터 방사되어 산화된 섬유를 탄화하였을 경우를 살펴보면 Fig. 9와 같다. (a)는 산화안정화 시간이 적어서 섬유 표면만 약간 산화된 것으로 내부 부분은 산화되지 못하고 탄화하는 동안 모두 녹아서 반응한 후 메조페이스로 전환되었음은

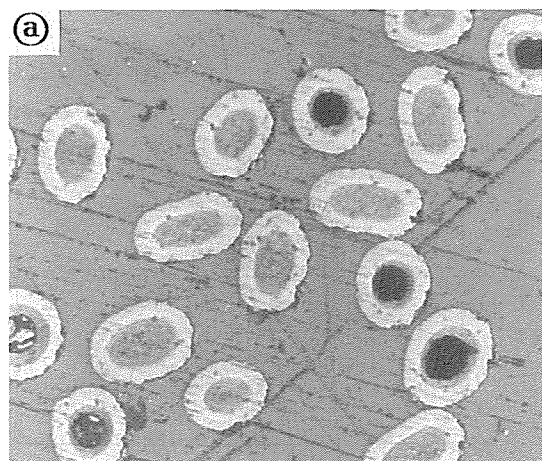


Fig. 9. Polarized light micrographs of mounted carbonized isotropic hollow fibers at 1000℃. (a) Unoxidized, (b) Partially oxidized, (c) Fully oxidized.

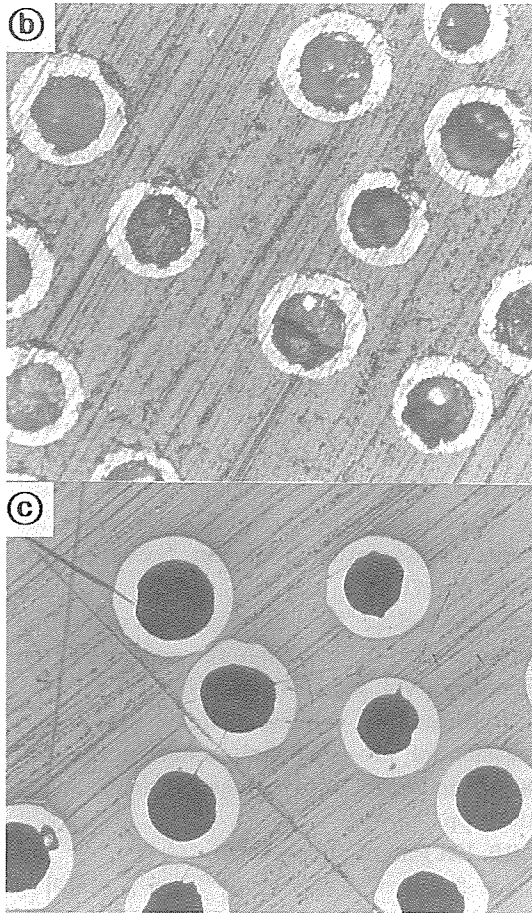


Fig. 9. Continued.

물론 유동이 일어나 중공 부분이 메워져 납작한 모양을 하고 있다. (b)는 (a)보다 조금더 산화된 것으로서 내부 약간 미산화된 부분이 유동도 하고 ring모양의 메조페이스로 전환되었음을 쉽게 관찰할 수 있다. (c)는 완전 산화된 섬유의 모습으로서 내부에 녹은 흔적이 전혀 없고 중공 섬유의 모양을 유지하였다. Fig. 10 역시 메조페이스 핏치 섬유를 완전 산화시키고, 탄화 후의 모습을 편광현미경을 통하여 관찰한 것이다. 편광현미경 사진으로 알 수 있듯이, hollow섬유 형상을 그대로 유지하였다. Fig. 11은 SEM을 통하여 탄화된 등방성 및 메조페이스계 중공 탄소섬유를 관찰한 것으로 모든 섬유는 비교적 중공이 편향됨이 없이 균일하게 형성

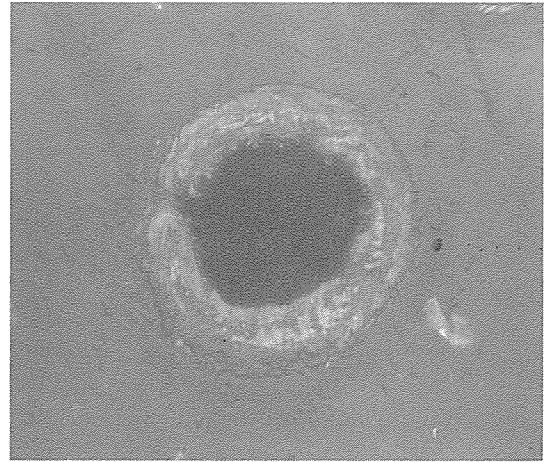


Fig. 10. Polarized light micrographs of mounted carbonized mesophase hollow fibers at 1000°C.

되었고, 그 두께도 균일하였다.

IV. 결 론

본 연구실에서 자체 고안한 이중 원통형 방사기(two cylinder annular type spinnerette)로 등방성 및 메조페이스 핏치로부터 안정적인 조건으로 중공 탄소섬유 (HCFs, hollow carbon fibers)를 제조하였다. 방사기의 내부로 흐르는 질소의 양이 섬유

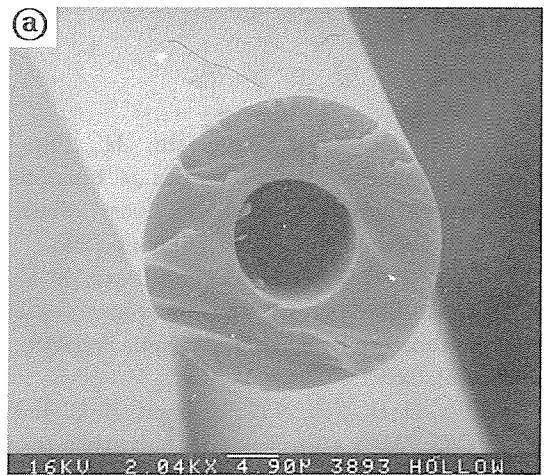


Fig. 11. SEM micrographs of carbonized isotropic (a), and mesophase (b) hollow fibers at 1000°C.

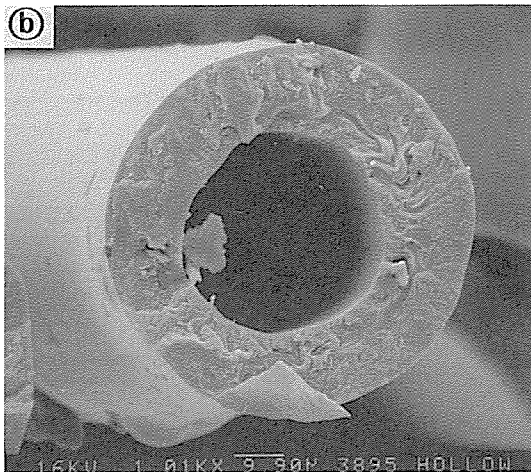


Fig. 11. Continued.

의 두께와 단면적을 결정하며, 또한 온도 및 권취 속도에 의해서도 영향을 받음을 알 수 있었다. 등방성 및 메조페이스 핏치섬유는 두께가 두꺼울수록 산화 시간이 길었고 얇은 섬유일수록 산화 시간이 짧았지만 쉽게 부서졌다. 용융방사된 핏치섬유는 각각 280℃, 320℃에서 60분 정도에서 완전히 산화되었으며 이를 탄화하여 중공이 균일하고 편향됨이 없이 매끈하게 형성된 탄소섬유를 제조할 수 있었다. 방사 온도, 안정화, 탄화 등이 잘 조절된다면, 핏치 전구체로부터 중공 탄소섬유를 균일하게 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. End, M., and Yamanashi, H., "Preparation and electrical properties of bromine intercalated vapor-grown carbon fibers", *Journal of Applied Physics*, Vol.64, 1988, p.2295.
2. Tibbetts, G.G., Endo, M., and Beetz, Jr. C. P., "Carbon fibers grown from the vapor phase : a novel material", *SAMPE Journal*, Sep./Oct., 1986, Vol. 22-5.
3. Edie, D. D., Fox, N.K., Barmett, B. C. and Fain, C.C., "Melt spun Non-circular carbon fibers", *Carbon*, Vol.24, 1986, pp.477-482.
4. Dubose, Jr. W.A., "Melt spinning and thermal processing of C-shaped carbon fiber from a heat-soaked mesophase pitch precursor", Thesis of M.A., Clemson Univ., Clemson, SC, USA, 1989.
5. Cogburn, J.W., "Process optimization for C-fape melt-spun carbon fiber", Thesis of M. A., Clemson Univ., Clemson, SC, USA, 1986.
6. Kim., S. S., "Characteristics of C-Shaped carbon fibers from pitch precursor", Thesis of M.A. Chungnam National Univ., Korea, 1990.
7. Rhee, B., Ryu, S.K., In, S.J. and Kim, J.P., "The Mechanical Properties of Round and C-shaped Mesophase Carbon Fibers", *International Carbon Conference, Extended Abstracts*, International Carbon Society, Paris, 1990, pp.178-179.
8. Rhee, B.S., "New developments with pitch-based carbon fibers", *High Temperature - High Pressure*, Vol. 22, 1990, pp.267-274.
9. Rhee, B.S., Chung, D.H., et al, "A comparison of pressure and reflux in the two-stage production of mesophase", *Carbon*, vol.29, 1991, pp.343-350.
10. KR Patent No. 94-6375, 1994.
11. 윤요립, 주창환, 이보성, "등방성 핏치의 용융방사시 연신거동", *화학공학 제 27권 제4호*, 1989, pp.389-395.
12. Edie, D.D. and Dunham, M.G., "Melt spinning pitch-based carbon fibers", *Carbon*, Vol.27, 1989, pp.647-655.
13. Mochide, I., Toshioma, H., et al, "Oxygen distribution in the mesophase pitch fiber after oxidative stabilization", *J. of Mat. Sci.*, Vol.24, 1989, pp.389-394.
14. Kasuh, T. and Marsh, H., "Oxidation of mesophase pitch fiber(Ⅱ)", *International Conf. on Carbon, Extended Abstracts*, Newcastle, 1988, pp.292-293.