(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0125801
(43) 공개일자 2015년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C10C 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0052490
(22) 출원일자 2014년04월30일
심사청구일자 2014년04월30일

(71) 출원인
**충남대학교산학협력단**
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
**이영석**
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 506동 901호(엑스포 아파트)
**정진영**
대전 서구 갈마로 262, 122동 902호 (내동, 맑은아침 아파트)
**김민일**
경북 구미시 구미중앙로3길 12-15
(74) 대리인
**이동희**

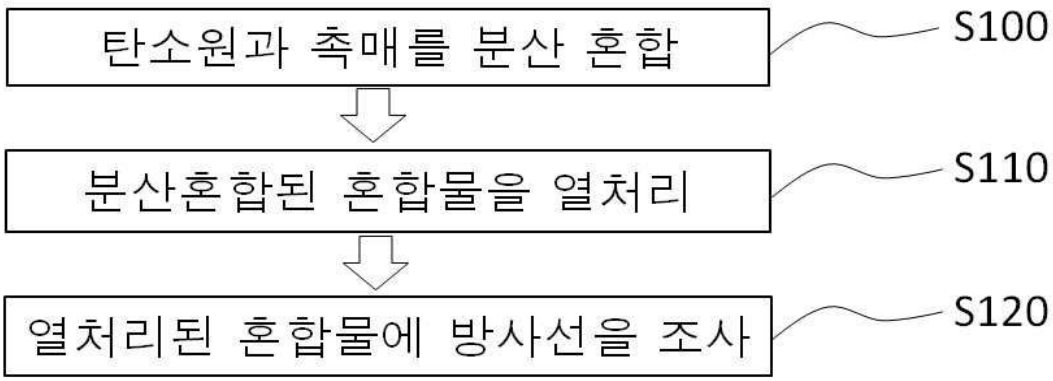
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법 및 이에 의해 제조된 등방성 피치**

## (57) 요 약

방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법 및 이에 의해 제조된 등방성 피치가 개시된다. 본 발명의 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법은, 등방성 피치를 제조하는 방법으로서, (a) 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계; (b) 상기 분산혼합된 혼합물을 열처리하는 단계; 및 (c) 상기 열처리된 혼합물에 방사선을 조사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 방사선을 조사하여 종래의 피치 개질 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 단시간에 피치를 개질할 수 있도록 함으로써, 피치를 개질하는데 소요되는 에너지 및 시간을 절약할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013043697
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단
연구사업명 방사선기술개발사업
연구과제명 방사선을 이용한 석유정제 잔사유로부터 탄소소재용 피치 제조 원천기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교 산학협력단
연구기간 2013.07.16 ~ 2014.06.30

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

등방성 피치를 제조하는 방법으로서,

(a) 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계;

(b) 상기 분산혼합된 혼합물을 열처리하는 단계; 및

(c) 상기 열처리된 혼합물에 방사선을 조사하는 단계를 포함하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 2

등방성 피치를 제조하는 방법으로서,

(a) 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계; 및

(b) 상기 분산혼합된 혼합물을 열처리하면서 동시에 방사선을 조사하는 단계를 포함하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (b)단계에서는, 상기 분산혼합된 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 상태에서 방사선을 조사하는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 방사선은 감마선, 전자선, 이온빔, 자외선으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탄소원은, 석유 정제 잔류물, 석탄계 콜타르, 콜타르 피치, 중질유, 나프타 분해 잔사유 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 촉매는, 알루미늄클로라이드, 염화나트륨, 불산, 황산, 염산, 질산, 벤조퀴논, 브론플로라이드 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a)단계에서는, 교반기, 페인트 혼합기, 볼밀, 초음파 세척기 중 어느 하나를 이용하여 분산혼합하는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a)단계에서, 상기 촉매의 함량은 상기 탄소원 전체 중량의 1 내지 15 wt%인 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 300℃의 온도범위에서 10 내지 120분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 방사선 조사선량은 10 내지 50KGy인 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 촉매와 혼합된 상기 탄소원은 반응용기 내부에 수용되고, 상기 방사선이 상기 탄소원 측으로 조사 가능하도록 상기 반응용기의 개구부에는 방사선 투과 가능한 재질의 필름이 마련되는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 필름은, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르설폰, 트리아세틸셀롤로스, 폴리비닐알코올, 사이클릭 올레핀 폴리머 중에서 선택되는 재질을 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항의 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법을 통해 제조되는 등방성 피치.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법 및 이에 의해 제조된 등방성 피치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 방사선을 조사하여 종래의 피치 개질 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 단시간에 피치를 개질할 수 있도록 함으로써, 피치를 개질하는데 소요되는 에너지 및 시간을 절약할 수 있으며 균질하고 높은 수율의 등방성 피치를 제조할 수 있는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법 및 이에 의해 제조된 등방성 피치에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 일반적으로 피치를 제조하는 방법은, 석유 정제 잔류물 또는 석탄계 콜타르 등을 원료로 하여 진공증류, 용제추출 등의 조작에 의해 저분자량 성분을 제거하는 방법, 단순 열중합을 통해 원료 중에 포함되어 있는 저분자량 성분을 중합하여 고분자량 성분으로 전환하는 방법, 및 상기 두 방법을 병행하는 방법이 주로 행하여져 왔다.

[0003] 그러나 이러한 방법들은 상당히 넓은 분자량 분포를 갖는 원료로부터 특정의 비교적 좁은 범위를 갖는 분자량 분포를 갖는 등방성 피치를 제조할 수는 있으나, 수율이 낮고 3시간 이상의 승온 시간, 4시간 이상의 반응 시간이 소요되고, 가열시 코크스화가 진행되어 피치의 균질성 및 안정성의 면에서 단점이 있었다.

[0004] 또한, 전술한 방법 이외에 석유계 콜타르 정제분을 300 ~ 380℃에서 상당한 양의 에어 블로잉을 통하여 경질분을 제거하고 분자 간의 산화적 탈수소 반응에 의해 고연화점의 등방성 피치를 제조하는 방법도 제안되었다.

[0005] 그러나 이러한 방법은 고연화점 등방성 피치를 비교적 고수율로 얻을 수 있으나 블로잉 시간의 제어에 따른 반응의 제어가 어렵고 제조된 피치가 높은 방향족화도를 갖는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 콜타르의 아세톤 가용분에 발연질산을 이용해 질산화 반응을 시킨 후, 300℃에서 탈질산화시 일어나는 중합을 유도한 사례도 있다.

[0007] 그러나, 상기 경우에는 질산화 반응시 극소수성인 콜타르와 친수성인 질산간의 비친화성에 의해 분균일한 반응이 일어나고 고온에서 격렬한 탈질산화 반응이 진행되는 등 반응의 제어 곤란성으로 인하여 균일한 피치를 제조하기 어려운 문제가 있었다.

[0008] 또한, 콜타르 피치에 가교제로 1,4-벤조퀴논을 이용하고, 딜스-엘더(Diels-Alder) 반응을 유도함으로써 등방성 피치를 제조하는 방법도 제안되었다.

[0009] 그러나, 상기 방법은 1,4-벤조퀴논의 가격이 높고, 제조된 피치의 수율이 낮으며, 그리고 1,4-벤조퀴논의 산소관능기가 피치에 미리 도입되어 산화에 대한 저항성을 갖게 하는 등 많은 문제점을 갖고 있었다.

[0010] 현재 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 많은 방법들이 시도되고 있으나, 저온의 반응온도에서 단시간 동안 중합하여 균질하며 높은 수율의 등방성 피치를 제조할 수 있는 방법이 아직 개시되지 못하고 있으며, 이를 구현할 수 있는 기술의 개발이 요구된다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0011] 본 발명의 목적은, 방사선을 조사하여 종래의 피치 개질 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 단시간에 피치를 개질할 수 있도록 함으로써, 피치를 개질하는데 소요되는 에너지 및 시간을 절약할 수 있으며 균질하고 높은 수율의 등방성 피치를 제조할 수 있는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법 및 이에 의해 제조된 등방성 피치를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 등방성 피치를 제조하는 방법으로서, (a) 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계; (b) 상기 분산혼합된 혼합물을 열처리하는 단계; 및 (c) 상기 열처리된 혼합물에 방사선을 조사하는 단계를 포함하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법이 제공될 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 등방성 피치를 제조하는 방법으로서, (a) 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계; 및 (b) 상기 분산혼합된 혼합물을 열처리하면서 동시에 방사선을 조사하는 단계를 포함하는 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법이 제공될 수 있다.

[0015] 상기 (b)단계에서는, 상기 분산혼합된 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 상태에서 방사선을 조사할 수 있다.

[0016] 상기 방사선은 감마선, 전자선, 이온빔, 자외선으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 상기 탄소원은, 석유 정제 잔류물, 석탄계 콜타르, 콜타르 피치, 중질유, 나프타 분해 잔사유 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0018] 상기 촉매는, 알루미늄클로라이드, 염화나트륨, 불산, 황산, 염산, 질산, 벤조퀴논, 브론플로라이드 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0019] 상기 (a)단계에서는, 교반기, 페인트 혼합기, 볼밀, 초음파 세척기 중 어느 하나를 이용하여 분산혼합할 수 있다.

[0020] 상기 (a)단계에서, 상기 촉매의 함량은 상기 탄소원 전체 중량의 1 내지 15 wt%일 수 있다.

[0021] 상기 열처리는 200 내지 300℃의 온도범위에서 10 내지 120분 동안 이루어질 수 있다.

[0022] 상기 방사선 조사선량은 10 내지 50KGy일 수 있다.

[0023] 상기 촉매와 혼합된 상기 탄소원은 반응용기 내부에 수용되고, 상기 방사선이 상기 탄소원 측으로 조사 가능하도록 상기 반응용기의 개구부에는 방사선 투과 가능한 재질의 필름이 마련될 수 있다.

[0024] 상기 필름은, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르설폰, 트리아세틸셀롤로스, 폴리비닐알코올, 사이클릭

올레핀 폴리머 중에서 선택되는 재질을 포함할 수 있다.

## 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 방사선을 조사하여 종래의 피치 개질 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 단시간에 피치를 개질할 수 있도록 함으로써, 피치를 개질하는데 소요되는 에너지 및 시간을 절약할 수 있다.

[0026] 또한, 피치계 탄소섬유 제조에 필요한 방사성이 우수하고 비교적 좁은 분자량 분포를 가질 뿐 아니라 수율이 높은 등방성 피치를 제조할 수 있게 된다.

[0027] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명의 제2 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법에서 방사선 조사가 이루어지는 상태를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1, 실험예 2 및 비교예의 온도 변화에 따른 점도 데이터 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1의 원료 물질인 분해 연료 오일의 분자량 분포의 분석 데이터이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 등방성 피치의 분자량 분포의 분석 데이터이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2의 원료 물질인 나프타 분해 잔사유의 분자량 분포의 분석 데이터이다.

도 8은 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 등방성 피치의 분자량 분포의 분석 데이터이다.

도 9는 본 발명의 비교예에 의하여 제조된 등방성 피치의 분자량 분포의 분석 데이터이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0030] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

[0031] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법(이하, '제조방법'이라 함)은, 방사선을 이용하여 기존의 피치 개질 방법보다 상대적으로 낮은 중합 온도에서 단시간에 개질된 등방성 피치를 제조하도록 마련된다. 덧붙이자면, 본 발명의 실시예에 따른 제조방법은, 방사선을 이용하여 고부가 가치를 갖는 등방성 피치를 제조할 수 있으며, 종래 열만 이용한 열중합 공정보다 낮은 온도에서 단시간에 중합반응을 진행시켜 에너지 소비 감소 및 소요시간 단축을 발생시키고 비교적 좁은 분자량 분포를 갖고 수율이 높은 등방성 피치를 제조할 수 있는 이점을 제공한다. 이러한 등방성 피치는, 탄소섬유, 활성탄소섬유 이외에 고밀도 등방성탄소재, 글래시 카본, 다공질탄소(활성탄소) 등 피치계 탄소재료를 제조하기 위한 원료로 사용될 수 있다.

[0032] 이하, 다양한 실시예를 참고하여 본 발명을 설명하기로 한다.

[0033] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 제1 실시예에 따른 제조방법은, 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계(S100)와, 분산혼합된 혼합물을 열처리하는 단계(S110)와, 열처리된 혼합물에 방사선을 조사하는 단계(S120)를 포함한다.

[0034] 먼저, 탄소원과 촉매를 균일하게 혼합 및 분산시킨다(S100). 이러한 혼합 및 분산 단계는, 액상의 탄소원과 촉매를 반응용기 내부에 수용한 후 교반기, 페인트 혼합기, 볼밀, 초음파 세척기 중 어느 하나를 이용하여 이루어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, S100단계는 탄소원과 촉매를 균일하게 혼합 및 분산시킬 수 있는 어떠한 방법 및 장치를 통해 이루어질 수 있다.

[0035] 본 발명의 실시예에서, 탄소원은, 석유 정제 잔류물, 석탄계 콜타르, 콜타르 피치, 중질유, 나프타 분해 잔사유 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 촉매는, 알루미늄클로라이드, 염화나트륨, 불산, 황산, 염산, 질산, 벤조퀴논, 브론플로라이드 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 촉매는, 탄소원 개질을 위한 중합반응에 필요한 라디칼의 생성을 촉진하여 저분자량의 물질을 고분자의 물질로 전환시켜 줄 수 있는 고분자화, 중축합화를 돕는 역할을 수행한다.

[0037] S100단계에서, 촉매의 함량은 탄소원 전체 중량의 1 내지 15 wt%인 것이 바람직하다.

[0038] 예를 들어, 촉매를 첨가하는 과정에서 촉매의 함량이 1 wt% 미만인 경우, 후술하는 S120단계에서 방사선을 조사함에도 불구하고 중합반응에 필요한 충분한 라디칼이 생성되지 않아 등방성 피치의 분자량 분포가 넓어지게 되며 연화점이 저하되는 문제가 발생하게 된다.

[0039] 또한, 촉매를 첨가하는 과정에서 촉매의 함량이 15 wt%를 초과하는 경우, 촉매로 인한 효과, 즉 중합반응에 필요한 라디칼 생성 촉진 등과 같은 촉매로 인한 효과가 상대적으로 증가하지 못하게 되는 문제가 발생한다.

[0040] 다음, S100단계를 통해 분산혼합된 혼합물(피치)을 열처리시킨다(S110). S110단계에서는, 반응용기에 수용된 혼합물에 일정 이상의 온도를 갖는 열을 일정 시간 동안 가하게 된다.

[0041] 본 실시예에서는, 구체적으로, 혼합물을 200 내지 300℃의 온도범위에서 10 내지 120분 동안 열처리하는 것이 바람직하며, 보다 상세하게는 270 내지 290℃의 온도범위에서 30 내지 60분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0042] 예를 들어, S110단계에서 열처리 공정을 200℃ 미만, 10분 미만의 반응 조건에서 실시하는 경우, 중합을 위한 에너지가 충분하지 않아 피치의 고형화가 이루어지지 않게 된다. 또한, 열처리 공정을 300℃ 초과, 120분 초과의 반응 조건에서 실시하는 경우, 피치의 코크스화가 진행되어 등방성 피치를 획득하기 힘든 문제가 발생하게 된다.

[0043] 이어서, S110단계를 통해 열처리된 혼합물에 방사선을 조사시킨다(S120). S120단계에서는, 반응용기에 수용되어 S110단계를 통해 일정 온도 이상으로 가열된 혼합물에 전자총, 가속관, 전자마그네틱 등으로 이루어지는 방사선 조사장치를 통해 방사선을 조사시킨다. 여기서, 방사선을 조사하여 등방성 피치를 제조하는 것은 높은 에너지를 단시간에 제공하여 중합에 필요한 라디칼을 순간적으로 생성하여 열만 이용하는 열중합과 비교하여 상대적으로 중합 시간 및 온도를 하락시킬 수 있게 된다.

[0044] 본 실시예에서, S120단계에서의 방사선 조사선량은 10 내지 50KGy인 것이 바람직하다.

[0045] 예를 들어, 방사선 조사선량이 10 KGy 미만인 경우, 중합을 위한 라디칼이 충분히 생성되지 않아 대부분 저분자량으로 이루어진 피치가 제조될 수 밖에 없는 단점이 발생하게 된다. 또한, 방사선 조사선량이 50KGy를 초과하는 경우, 방사선에 의해 고분자량 물질의 분해가 이루어져서 저분자량이 다수 함유된 피치가 제조되는 문제가 또한 발생하게 된다.

[0046] 또한, 본 실시예에서, 방사선은 감마선, 전자선, 이온빔, 자외선(UV)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0047] 한편, 방사선 조사장치와 열처리된 혼합물이 수용된 반응용기와의 사이 거리는 대략 10cm 이상인 것이 바람직하다. 부연하자면, 방사선 조사장치와 반응용기와의 사이 거리가 10cm 미만인 경우, 반응 과정에서 저분자량 물질로 인해 발생하는 가스 및 탄소원에 포함된 애쉬(ash)가 방사선 조사장치에 영향을 미쳐 방사선 조사장치의 수명을 저하시키는 문제가 발생하게 된다. 좀 더 덧붙이자면, 전술한 10cm의 경우, 방사선이 공기층을 거쳐 반응용기에 도달하는 과정에서 공기에 의하여 산란되거나 소실되는 정도를 실질적으로 최소 상태로 유지할 수 있고 전술한 바와 같이 방사선 조사장치의 수명 저하에 영향을 미치지 않는 정도의 최적화된 거리라고 할 수 있다.

[0048] 또한, S120단계에서, 열처리가 된 혼합물이 수용된 반응용기의 상측 개구부에는 탄소원이 외부로 흐르는 것을 방지함과 더불어 반응용기 내측으로 공기가 진입하는 것을 방지(피치 제조가 이루어지는 동안 공기와의 접촉에 의해 산화되는 것을 방지할 수 있음)하도록 필름이 마련되는 것이 바람직하다.

[0049] 즉, S100단계를 통해 촉매와 혼합된 탄소원은 반응용기 내부에 수용되고, S120단계에서 방사선이 탄소원 측으로 조사 가능하도록 반응용기의 개구부에는 방사선 투과 가능한 재질의 필름이 마련된다.

[0050] 이러한 필름은, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르설폰, 트리아세틸셀롤로스, 폴리비닐알코올, 사이클

릭 올레핀 폴리머 중에서 선택되는 재질을 포함하는 것이 바람직하며, 두께는 0.02 내지 0.05㎜ 이하로 형성되는 것이 바람직하다.

[0051] 예를 들어, 필름의 두께가 0.02㎜ 미만인 경우, 외부 충격 등에 의해 필름이 찢어지거나 파손되어 반응용기 내부의 혼합물이 외부로 흘러나오는 문제가 발생할 수 있으며, 반대로 필름의 두께가 0.05㎜를 초과하는 경우, 방사선이 필름을 투과하는 과정에서 일정량 투과되지 못하는 손실이 발생하게 된다.

[0052] 한편, S120단계에서, 반응용기 내부의 촉매가 혼합되어 열처리된 탄소원은 5㎜이내의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 이러한 탄소원의 두께가 5㎜를 초과하는 경우, 방사선이 반응물(탄소원) 전체에 고르게 조사되기 힘들어 방사선이 조사된 부분만 부분적으로 중합이 이루어지는 문제가 발생하게 된다.

[0053] 본 실시예는, 이와 같이 S110단계의 열처리 과정을 거친 후 S120단계의 방사선 조사 과정을 거쳐 등방성 피치를 제조하게 된다. 이와 같이 열처리 후 방사선 조사를 거쳐야만 하는 이유에 대해 아래와 같이 설명한다.

[0054] 본 실시예에서, 등방성 피치의 제조는 탄소원에 함유되어 있는 다양한 범위의 분자량을 갖는 물질들을 열 및 방사선을 이용하여 축중합함으로써 분자량을 증가시키는 방식으로 이루어진다. 등방성 피치의 제조는 열을 이용한 방법의 경우 탄소원에 포함되어 있는 물질들이 열에 의하여 분해되어 라디칼을 생성하게 되고, 생성된 라디칼이 다른 물질들과 결합하여 탄소원에 함유되어 있는 물질의 분자량을 증가시키는 방식으로 이루어진다. 본 실시예에서, 방사선 조사는 이러한 라디칼의 생성을 촉진시키는 역할을 수행한다. 따라서, 라디칼의 수명은 매우 짧기 때문에 열처리 후 -> 방사선 조사 방식이 아닌 방사선 조사 후 -> 열처리하는 방식으로는 큰 효과를 보기 어렵다.

[0055] 일반적으로, 등방성 피치를 얻기 위한 열을 이용한 중합 방법은 350 ~ 390℃에서 6 내지 8시간 동안 수행해야 일정 연화점을 갖는 등방성 피치를 얻을 수 있다. 이와 달리, 본 실시예는 열을 이용한 중합 방법에 방사선 조사를 이용한 중합 방법을 추가함으로써, 열처리 시 중합 온도를 300℃ 이하로 하락시킬 수 있고 중합 시간 또한 대략 10분 내지 120분 정도로 단축할 수 있게 된다.

[0056] 즉, 본 실시예는, 탄소원을 가열함과 더불어 탄소원에 방사선을 조사하여 중합 반응을 발생함으로써, 종래 대비하여 낮은 열중합 공정 온도에서 단시간에 비교적 좁은 분자량 분포를 갖고 수율이 높은 등방성 피치를 획득할 수 있는 이점을 갖게 된다.

[0057] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법을 순차적으로 나타낸 순서도이고, 도 3은 본 발명의 제2 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법에서 방사선 조사가 이루어지는 상태를 나타낸 도면이다.

[0058] 이하, 본 발명의 제2 실시예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치 제조방법을 설명한다.

[0059] 도 2 및 도 3에 도시한 바와 같이, 본 발명의 제2 실시예에 따른 제조방법은, 탄소원과 촉매를 분산혼합하는 단계(S200)와, 분산혼합된 혼합물을 열처리하면서 동시에 방사선을 조사하는 단계(S210)를 포함한다.

[0060] 여기서, S200단계는 제1 실시예의 S100단계와 동일하며, S210단계는 제1 실시예의 S110단계 및 S120단계와 대응된다. 즉, 본 발명의 제2 실시예에서 S210단계는 제1 실시예와 달리 혼합물의 열처리가 이루어지면서 동시에 방사선 조사 과정이 이루어진다.

[0061] 도 2 및 도 3을 참조하면, S200단계를 통해 촉매와 분산혼합되어 반응용기(10)에 수용된 탄소원은 방사선 조사를 위해 방사선 조사장치(20)가 마련된 작업 공간으로 이송된다.

[0062] 여기서, 방사선 조사장치(20)는 전자총(21), 가속관(22) 및 전자마그네틱(23)을 포함하며 하측에 배치된 반응용기(10)에 수용된 탄소원을 향해 방사선을 조사하게 된다. 반응용기(10)의 상측 개구부에는 필름(40)이 부착되며 이러한 필름의 부착 이유 및 재질 등은 제1 실시예와 동일하고 이에 대한 반복 설명은 생략한다.

[0063] 한편, 본 발명의 제2 실시예에서, 반응용기(10)는 일정 이상의 열전도성을 갖는 재질로 이루어지는 것이 바람직하며, 방사선 조사가 이루어지는 동안 반응용기(10) 내부에 수용된 탄소원으로의 지속적인 열전달을 위해 히팅부(30)가 마련된다.

[0064] 이러한 히팅부(30)는 반응용기(10)의 외면 등에 접촉하여 탄소원으로 일정 이상의 고온의 열을 전달하는 것으로서, 별도 제어부에 의해 발열이 제어 가능하다.

[0065] 즉, 본 발명의 제2 실시예에서는, S200단계의 분산혼합을 거친 혼합물이 수용된 반응용기(10)를 방사선 조사를

위한 작업 공간으로 이송한 후, 히팅부(30)를 통해 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 상태에서 방사선을 조사할 수 있게 된다.

[0066] 따라서, 본 발명의 제2 실시예는, 열에 의한 중합반응이 이루어지는 동안, 히팅부(30)에 의한 꾸준한 열 공급을 통해 온도 하락을 방지하여 중합반응의 효율 하락을 최소화할 수 있으며, 열 중합반응과 동시에 방사선을 조사함으로써 라디칼 생성을 더욱 촉진할 수 있는 이점이 있다.

[0067] 이하 실시예 및 시험예에 의거 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0068] 실시예 1 : 방사선을 이용하여 분해 연료 오일로부터 등방성 피치를 제조

[0069] 탄소원은 분해 연료 오일(pyrolysis fuel oil, PFO)을 사용하였으며, 촉매로는 알루미늄 클로라이드를 사용하였다. 알루미늄 클로라이드의 함량은 분해 연료 오일 대비 5 wt%의 양을 첨가하였다. 촉매가 첨가된 분해 연료 오일은 임펠러와 초음파세척기를 이용하여 5시간 동안 초음파 세척과 교반을 동시에 진행하였다.

[0070] 촉매의 혼합 및 분산이 완료된 분해 연료 오일을 120 X 40 X 5 ㎜ 크기의 반응용기에 담은 후 0.05 ㎜ 두께의 폴리이미드 필름을 이용하여 반응용기 내용물이 밖으로 흘러나오는 것과 외부 공기가 유입되는 것을 방지하였다. 반응용기는 10℃/min의 승온 속도로 300℃까지 승온한 후 1시간 동안 유지하였다. 1시간 유지 후 반응용기에 30 kGy의 방사선을 조사하였다. 이와 같은 과정을 통하여 방사선을 이용한 등방성 피치를 제조하였다.

[0071] 실시예 2 : 방사선을 이용하여 나프타 분해 잔사유로부터 등방성 피치를 제조

[0072] 실시예 1에서 탄소원을 나프타 분해 잔사유(naphtha cracking bottoms oil, NCB oil)로 변화한 것을 제외하고 동일하게 혼합 및 분산, 열처리, 방사선 조사과정을 거쳐 등방성 피치를 제조하였다.

[0073] 비교예 : 방사선을 조사하지 않고 열처리만을 이용하여 등방성 피치를 제조

[0074] 실시예 1에서 방사선 처리 과정만을 생략하여 등방성 피치를 제조하였다.

[0075] 개질된 등방성 피치의 성능시험

[0076] 1. 개질된 등방성 피치의 연화점, 수율, 탄화수율 측정

[0077] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예를 통해 제조된 등방성 피치의 성능 시험을 실시하였으며, 구체적으로 개질된 등방성 피치의 연화점, 수율, 탄화수율을 측정하였다. 연화점은 메틀러(mettler)법을 이용하여 측정하였으며, 수율은 개질 전후의 시료량을 바탕으로 측정하였으며, 탄화수율은 1,000℃에서 1시간 동안 질소 분위기에서 가열한 후 남은 잔류물을 측정하여 분석하였으며, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

*표 1*

[0078] 연화점, 수율 및 탄화수율 측정결과

| 구 분 | 연화점(℃) | 수율(%) | 탄화수율(%) |
|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 243 | 38 | 48 |
| 실시예 2 | 234 | 34 | 43 |
| 비교예 | 191 | 19 | 34 |

[0079] 상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 의하여 제조된 등방성 피치의 경우 비교예에 의하여 제조된 등방성 피치에 비해 높은 연화점을 가지며, 수율 및 탄화수율이 향상된 것을 확인할 수

있었다.

[0080] 또한, 실시예 1과 실시예 2로부터 얻어진 피치의 연화점 및 수율은 원료물질인 탄소원의 종류에 따라 다르게 나타났다. 이는 탄소원이 포함하고 있는 물질들의 분자량이 다르기 때문에 발생한 현상으로, 분해연료오일(PFO)이 나프타분해 잔사유(NCB)보다 비교적 큰 분자량의 물질을 다수 함유하고 있어 이와 같은 결과가 나타난다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2에 의하여 제조된 등방성 피치의 경우 비교예에 의하여 제조된 등방성 피치에 비해 섬유의 용융 방사성이 우수할 것으로 기대되는 높은 연화점을 가지며, 수율 또한 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0081] 2. 개질된 등방성 피치의 점도 측정

[0082] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예를 통해 제조된 등방성 피치의 점도를 측정하였으며, 측정과정에서, 200℃ 이상의 온도에서 등방성 피치가 공기 중에 노출되어 공기 중의 산소와 반응하여 산화가 되는 것을 방지하기 위하여 질소 가스를 흘려주면서 점도 측정을 실시하였다. 온도 변화에 따른 등방성 피치의 점도를 측정하기 위하여 분당 1℃의 승온속도로 상온에서부터 350℃까지 승온하여 시험을 실시하였으며, 온도 변화에 따른 등방성 피치의 점도는 매 4℃마다 한 번씩 측정하였다.

[0083] 그 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예를 통하여 얻어진 피치에 반응열을 지속적으로 가하면 각 피치의 점도는 급격히 낮아지는 경향을 보이다가 점도가 가장 낮은 지점에서는 온도를 더 가해도 점도가 그대로 유지되는 평탄화 구간을 가지게 된다. 이러한 평탄화 구간은 100 cP의 점도 이하에서 그 시작 온도가 높을수록 피치가 안정성이 있고 반응성이 좋아 섬유의 용융방사성이 우수한 것으로 여겨지고 있다. 이러한 등방성 피치의 점도는 피치계 탄소섬유 제조를 위하여 등방성 피치를 이용하여 용융방사를 실시할 경우, 그 방사 온도를 설정하는데 위한 매우 중요하게 작용하게 된다. 일반적으로 온도에 따른 그 점도가 일정한 구간인 평탄화 구간은 피치의 가장 낮은 점도 및 일정 점도 유지구간을 나타내는 지점으로 개질 피치의 연화점에 따라 변화하게 된다. 실시예 1 및 실시예 2에 의하여 제조된 등방성 피치의 평탄화 개시 온도는 섬유 방사에 적합한 점도(100 cP 이하)에서 각각 305℃, 292℃로, 비교예를 통하여 제조된 등방성 피치보다(246℃) 높은 온도에서 평탄화가 개시되었으며, 각각의 평탄화 개시 온도는 그 연화점보다 약 50 ~ 60℃ 상승한 것을 확인할 수 있었다.

[0084] 3. 원료물질인 탄소원과 개질된 등방성 피치의 분자량 분포 측정

[0085] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예를 통해 제조된 개질된 등방성 피치의 분자량 분포를 측정하였다. 분자량 분포는 MALDI-TOF 질량분석 기술(matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry)을 이용하였다.

[0086] 구체적으로, 실시예 1의 원료 물질인 분해 연료 오일과 실시예 1을 통해 제조된 개질된 등방성 피치의 분자량 분포는 각각 도 5 및 도 6에 나타내었고, 또한, 실시예 2의 원료 물질인 나프타 분해 잔사유와 실시예 2를 통해 제조된 개질된 등방성 피치의 분자량 분포는 각각 도 7 및 도 8에 나타내었으며, 또한, 비교예를 통해 제조된 개질된 등방성 피치의 분자량 분포는 도 9에 나타내었다.

[0087] 도 5 및 도 6을 살펴보면, 방사선을 조사하여 제조된 등방성 피치는 방사선을 조사하지 않은 원료 물질(분해 연료 오일)에 비해 분자량 분포가 좁고 저분자 물질이 감소함을 확인할 수 있었다.

[0088] 실시예 1을 통하여 얻어진 도 5 및 도 6의 결과로부터, 방사선을 조사하여 제조된 등방성 피치는 방사선을 조사하지 않은 분해연료오일보다 분자량 분포가 좁고 피크의 절대 세기가 증가하였으며, 분자량 200 이하의 저분자 물질이 관찰되지 않음을 확인할 수 있었다. 다른 탄소원인 나프타분해 잔사유를 사용한 실시예 2 또한 도 7 및 도 8에 나타낸 결과와 같이 방사선 조사 후 분자량 분포가 좁고 피크의 절대 세기가 증가하였으며, 분자량 200 이하의 저분자 물질이 감소하였다.

[0089] 또한, 실시예 1과 동일한 탄소원으로 방사선 조사 없이 비교예를 통하여 제조된 등방성 피치 또한 도 9에 나타낸 결과와 동일 탄소원인 분해연료오일 보다 열처리 개질에 의하여 분자량 분포가 좁고 피크의 절대 세기가 증가였으나 그 정도가 실시예 1 및 실시예 2에 비하여 상당히 미비한 것을 확인하였다.

[0090] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범

위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

## 부호의 설명

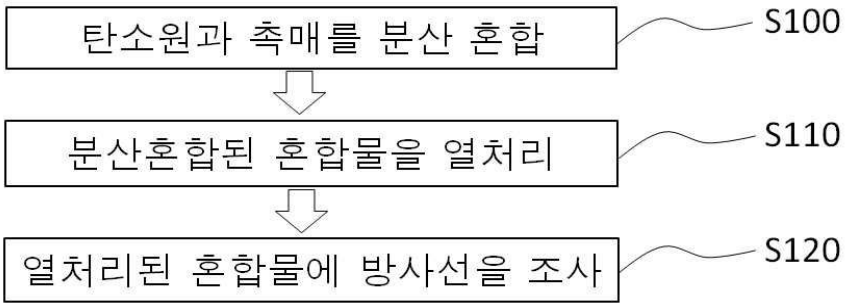
[0091] 10: 반응용기 20: 방사선 조사장치

21: 전자총 22: 가속관

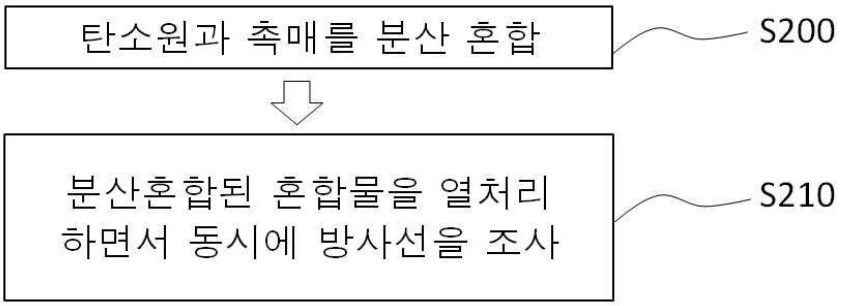
23: 전자마그네틱 30: 히팅부

## 도면

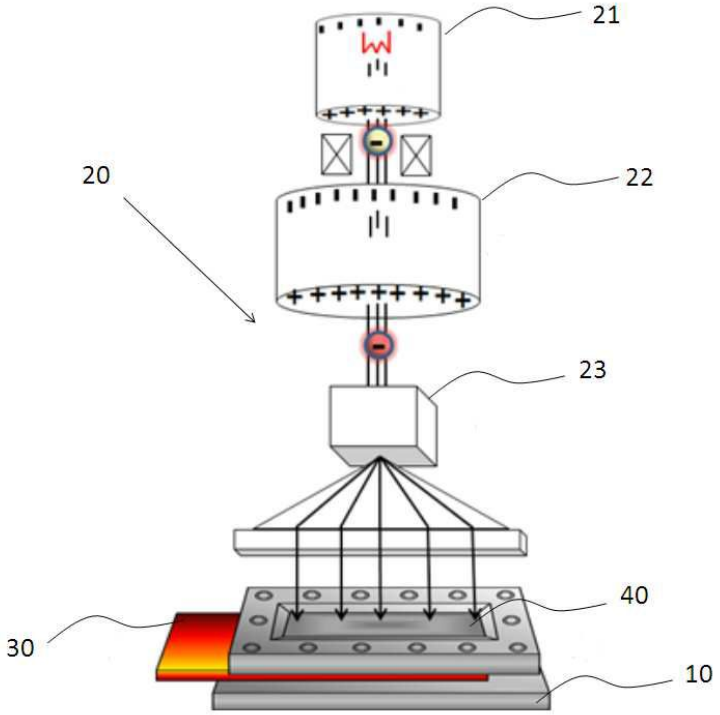
### 도면1



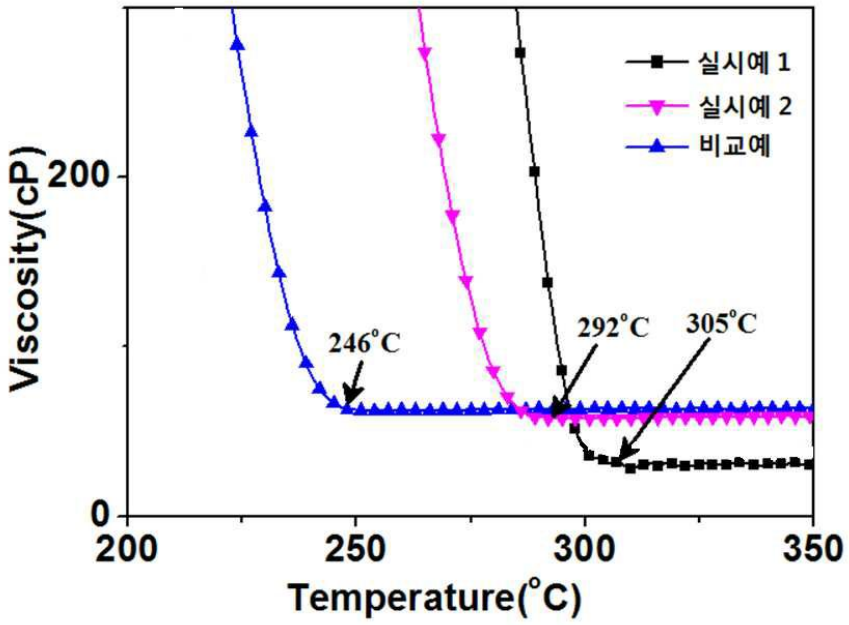

### 도면2



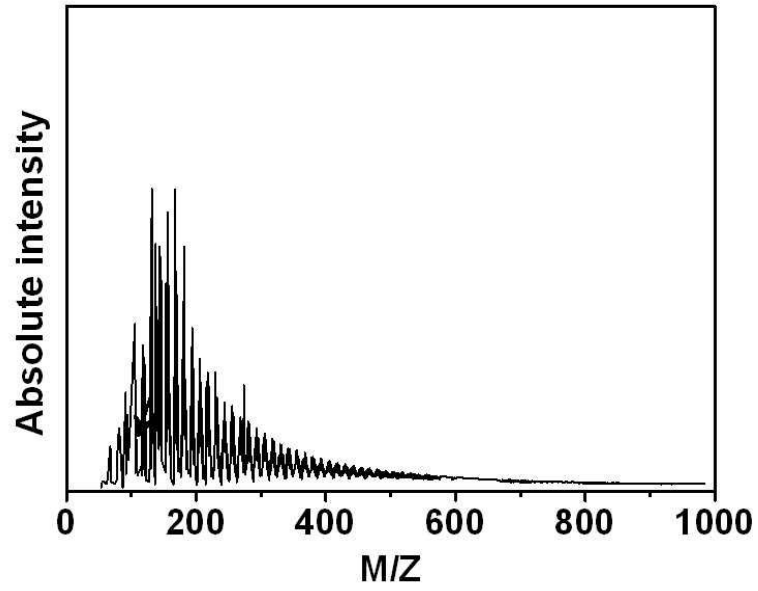
도면3


21
20
22
23
40
30
10

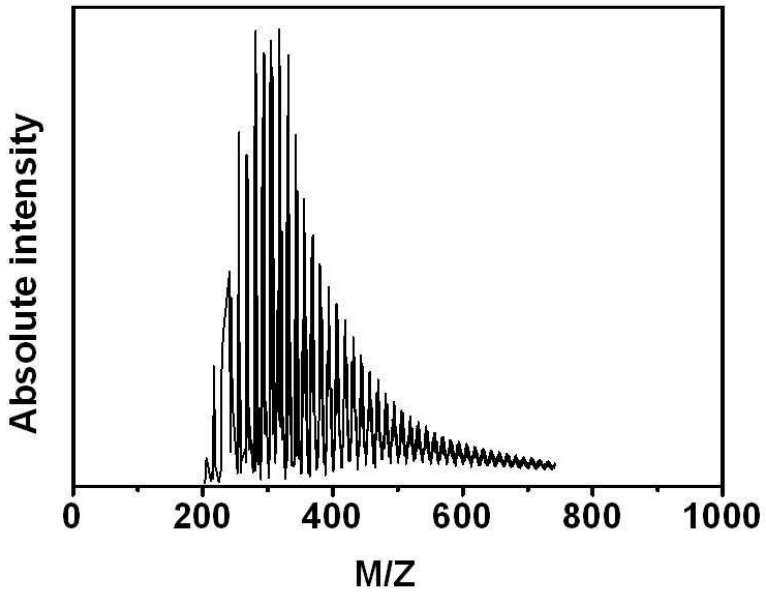
도면4


실시예 1
실시예 2
비교예
Viscosity(cP)
200
0
246°C
292°C
305°C
200
250
300
350
Temperature(°C)

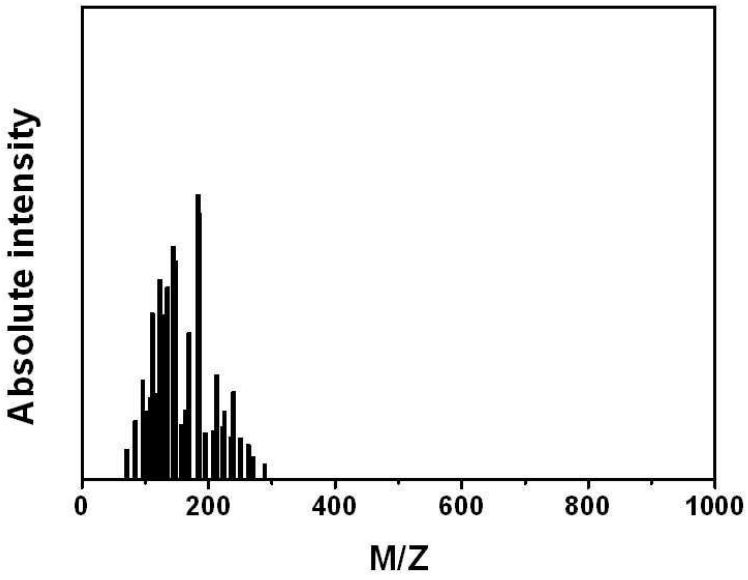
도면5


Absolute intensity
0
200
400
600
800
1000
M/Z

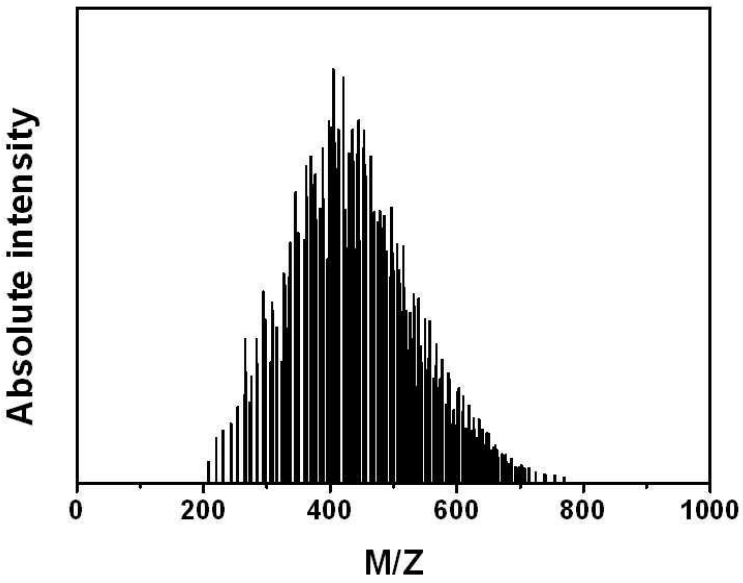
도면6


Absolute intensity
0
200
400
600
800
1000
M/Z

도면7


Absolute intensity
0
200
400
600
800
1000
M/Z

도면8


Absolute intensity
0
200
400
600
800
1000
M/Z

도면9

