

탄소/탄소 복합재 매트릭스 전구체인 이방성 메조페이스 형성을 위한 콜타르 펫치의 열분해 조건 연구

정현진 · 정윤중 · 조동환* · 임연수 · 김기원

명지대학교 무기재료공학과

*금오공과대학교 고분자공학과

(1997년 8월 1일 접수)

A study on the Condition of Pyrolysis of Coal Tar Pitch to Form the Mesophase as a Matrix Precursor of Carbon/Carbon Composites

Hyun-Jin Jung, Yun-Joong Chung, Dong Whan Cho*, Yun-Soo Lim and Ki-Won Kim

* Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

[†]Department of Polymer Sci. and Eng., Kumoh Nat. Univ. of Tech.

(Received August 1, 1997)

요 약

탄소/탄소 복합재의 매트릭스 전구체로 사용되는 메조페이스 펫치를 제조하기 위한 열분해의 효과를 연구하기 위하여 콜타르 펫치가 사용되었다. 열분해 조건은 모든 경우에 1기압하에서 이루어졌고, 1단계 온도는 펫치내에 존재하는 저 분자량의 화합물을 제거하기 위하여 250°C부터 340°C까지 변화를 주었고 계속하여 2단계로서 400°C까지 가열하여 이방성의 메조페이스를 형성하였다. 1단계 온도가 이방성 메조페이스 펫치 형성에 큰 영향을 주었는데, 300°C까지는 이방성 메조페이스 양이 증가하였고, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이것은 1단계 온도가 고분자량의 화합물을 형성하기 위해 펫치 내부에 존재하는 방향족 화합물이 반응할 수 있도록 하는 free radical의 개수를 조절하기 때문이다. 그러므로 연속가열방식에 비해 2단계 열분해법이 이방성의 다방향족 메조페이스의 다양한 양을 갖도록 효과적으로 제어할 수 있었다.

ABSTRACT

Coal tar pitch was used to study the effect of the pyrolysis conditions to produce mesophase pitch used as a matrix precursor for carbon/carbon composites. The pyrolysis conditions were presented in all cases that the total pressure was 1 atm and the first stage temperature was changed from 250°C to 340°C to remove the low molecular weight compounds in the pitch, and then, heated to 400°C to form anisotropic mesophase as the second stage temperature. The first stage temperature was very affected to form resulting anisotropic mesophase pitch. The resulting mesophase pitches show a significantly increased anisotropic contents upto 300°C. However, the contents of mesophase were decreased above 300°C. It was the reason that the first stage temperature had been control the number of free radicals to react the aromatic compounds in the pitch to form high molecular weight compound. Therefore, the two stage pyrolysis method could be very effectively used to control various contents of anisotropic polyaromatic mesophase compared to continuous heating method.

Key words : Carbon/Carbon Composite, Mesophase pitch, Coal tar pitch

1. 서 론

메조페이스가 탄소/탄소 복합재 제조에는 메조페이스 펫치에 포함된 이방성의 메조페이스 양이 중요한 변수이다.¹⁾ 메조페이스 펫치는 콜타르 펫치나 석유 펫치를 통상

350-500°C의 범위에서 가열하여 제조하는데 정확한 이방성의 메조페이스 양을 조절하기가 어렵다.²⁻⁴⁾ 본 연구에서는 메조페이스 양을 보다 쉽게 조절하기 위하여 펫치의 열분해를 2단계로 나누어 수행하였다. 2단계법은 1단계에서 저비도점(low boiling point)의 화합물을 증발분해한

후 2단계에서 메조페이스를 형성시키는 방법이다. 2단계 법은 연속가열법(통상적으로 사용한 방법)에 비해 저온에서 충분한 교반시간을 주어 저 분자량의 화합물을 증발 분해시켜 메조페이스 형성을 여기하기 위함이다.

메조페이스는 팻치를 열분해할 때 생성되는 액정(liquid crystal)으로서 광학적으로는 이방성(anisotropy)을 나타내는데, 1968년 Brooks와 Taylor¹⁾는 이러한 이방성 액정인 메조페이스를 최초로 설명하였다. 메조페이스 팻치는 두 개의 영역으로 구성되어 있는데, 하나는 광학적으로 이방성을 나타내는 높은 배향성을 갖는 액정의 메조페이스이고, 다른 하나는 전이하지 못한 등방성 부분이다. 메조페이스 팻치의 등방성 부분은 pyridine과 quinoline에 용해되고 이방성 부분은 높은 분자량을 가지고 있기 때문에 이를 유기용매에 용해되지 않는 성질을 나타냈으나, 최근에는 이를 용매에 용해되는 가능성이 메조페이스가 제조되고 있다.^{9,10)} 메조페이스의 합성은 팻치의 열분해에 의해 지방족 측쇄(side-chain)의 열적인 분해에 의해 생성되는 방향족의 free radical들의 결합에서 시작된다. 또한 이때 발생된 휘발 성분들이 축합(condensation) 반응을 일으켜 합성되기도 한다.¹⁰⁾ 메조페이스는 팻치 용액으로부터 응결이 되어 형성되는 것이 아니라 동종의 핵 형성에 의해 새로운 상으로 성장하는 것으로 판상의 중축합 방향성(polycondensed aromatic) 탄화수소 분자들이 적층이 됨으로서 형성된다. 메조페이스의 형성과 성장은 중축합 방향족 화합물들의 형성을 포함하는 화학적인 과정과, 우선방향성(preferred orientation)을 갖는 lamella 형태의 분자 배열을 포함하는 물리적인 과정이다.¹¹⁻¹⁴⁾ 화학적 반응의 복잡성 때문에 모든 열적인 반응에서 개개의 화학적 메카니즘을 설명하기는 불가능하고, 단지 평균 분자량의 증가로만 알 수 있다.¹⁴⁾

팻치로부터 전이된 메조페이스는 nematic 액정 구조를 하고 있다. 일반적으로 액정을 형성하는 물질은 긴 막대 모양을 한 분자들인데 막대 모양의 액정 분자들은 액체 상태에서도 일렬로 배열하려는 경향을 가지나, 이들 액정분자들은 융점(melting point)근처의 온도에서도 짧은 거리에서만 규칙적인 배열(short range order)을 하고 있다. 그러나 전체적으로 이들 액정 분자들은 불규칙적인 배열을 하고 있다 Nematic 액정도 짧은 거리에서만 규칙적인 배열을 할 뿐 전체적으로는 모든 분자들이 같은 방향으로 배열하지 않은 무질서한 배열을 하고 있다. 이렇듯 액정은 액체와 결정사이의 중간적인 성질을 가진 물질을 말하나 이들은 유리와는 달리 열역학적으로는 안정하다. 그러나 메조페이스는 순수한 nematic 액정과 두 가지 면에서 다르다. 첫째, 메조페이스는 온도가 낮아지면 액정내의 특정한 분자 배열을 유지하면서 구성 분자들의 유동성(mobility)만이 감소하

지 등방성으로는 전이되지 않는다. 둘째, 메조페이스는 nematic-isotropic 전이를 하지 않는다. 즉 메조페이스는 상전이나, 조성의 변화가 일어나기 전에 열분해가 먼저 일어난다. 만일 메조페이스-액상 전이온도 이상으로 까지 가열되지 않는다면 한번 형성된 메조페이스는 등방성 액상(isotropic liquid phase)으로 전이하지 않는 안정한 구조이다.¹⁰⁾

팻치에서 메조페이스 형성 시 두 가지의 중요한 인자는 분자 단위의 크기 (size of the molecular unit)와 이것들의 평면성(planarity)이다. 이때 분자 단위의 크기는 1000 amu 이상이어야 한다. 만일 분자 단위의 크기가 작거나 또는 분자 단위의 범위가 충분하지 못하면, van der Waals 결합력이 약해 팻치의 빠른 분해를 막지 못하게 된다. 분자들이 충분한 면구조를 갖지 못하거나 또는 면구조가 아닌 경우엔 van der Waals 결합력을 최대화 할 수 없기 때문에 분자들이 서로 충분히 근접하여 안정한 회합(association)을 할 수 없게 된다.¹⁰⁾

메조페이스의 성질은 탄화 온도 또는 열처리 시간에 따라 영향을 받는다. 이것은 액상내 분자들의 유동성(fluidity)과 확산(diffusivity)의 변화 때문이다. 열처리 속도(heating rate) 또한 메조페이스 분자들의 형성에 영향을 준다고 알려져 있다.⁸⁾ 고립된 메조페이스는 표면 에너지를 최소로 하기 위해 등방성 팻치에 구형으로 나타나고 점차적으로 구형의 입자가 합쳐져 bulk 메조페이스를 형성한다.^{9-11 13)}

최근에는 매트릭스 전구체로서 메조페이스 팻치를 사용하여 탄소/탄소 복합재의 제조에 관한 연구가 계속되고 있다. 본 논문에서는 열분해 온도의 변화에 따라 메조페이스 생성의 변화를 관찰하여 최적의 제조조건을 확립하고 그 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 팻치 분석

원료 팻치로는 정우석탄화학(주)의 콜타르 팻치(JWCTPAR)를 사용하였다. 팻치의 원소 분석은 Carlo Erba사의 EA-1108을 사용하여 측정하였고, 팻치에 함유된 불순물은 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICP, 모델명: Atom Scan 25)에 의하여 측정하였다. 팻치의 연화점(softening point)은 Mettler 방식에 의해 Mettler사의 FP-80을 사용하여 ASTM D3140-87에 따라 측정하였고, 유기용매에 대한 용해도는 다음과 같이 하였다. Quinoline 용해도는 ASTM D2318-86에 준하였고, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 및 헥산에 대한 용해도는 셀루로오즈 텁블 필터를 사용하여 soxhlet 추출법으로 측정

하였다. 탄화수율 측정은 펫치를 분쇄한 후 질소 가스를 100 ml/min으로 흘려주며 1000°C까지 10°C/min으로 승온하면서 시차열중량분석기(Dupont사, 951 Thermogravimetric Analyzer, TGA)에 의해 분석 하였다.

2.2. 메조페이스 펫치 제조

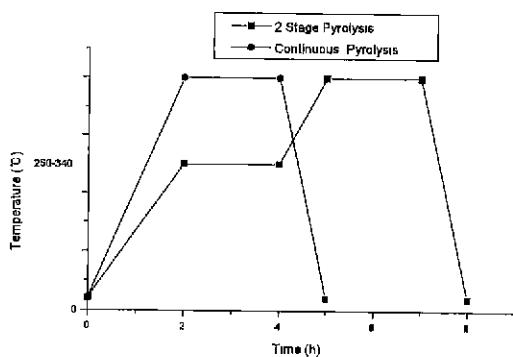
형성되는 메조페이스 양과 1단계 열처리 온도와의 관계를 확인하기 위하여 원료펫치인 등방성의 JWCTPAR를 고온반응기에 100 g 평량하여 넣고, 열처리 동안 펫치의 산화를 막기 위하여 질소 가스를 800 ml/min으로 흘려 보내주면서, 100 rpm으로 교반을 해주었다. Fig. 1에 나타낸 것처럼 1단계 열처리 조건은 각각 250°C부터 340°C까지 2시간 동안에 온도를 상승시킨 후 각각 2시간 동안 온도를 유지시켰다. 그리고 2단계로 400°C까지 1시간에 걸쳐 온도를 상승시킨 후 2시간 동안 온도를 유지시킨 후 상온까지 금행하였다(MESO 1-MESO 5). 또한, 메조페이스 형성에 미치는 가열방법의 영향을 확인하기 위하여 통상적인 연속가열

법으로 상온에서 400°C까지 2시간 동안에 온도를 상승시킨 후 온도를 2시간 유지한 후 상온까지 금행하여 표준 메조페이스 펫치(MESO 6)를 제조하여 앞의 여러 메조페이스 펫치와 특성을 비교하였다. 메조페이스 펫치의 특성은 연화점을 측정하였고, TGA를 이용 1000°C까지의 탄화 수율을 측정하였다. Soxhlet 추출기로는 용매에 대한 용해도를 측정하였고, 편광 광학 현미경(Leica, WILD MPS552, Mercury lamp)을 통하여 메조페이스 펫치의 이방성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 정우석탄화학의 JWCTPAR를 분석한 결과이다. 밀도는 1.27 g/cm³이고 연화점은 116 °C였다. 원소분석 결과 탄소가 92.5%, 수소가 4.67%를 함유하고 있고 그 외에 질소가 1.10%, 황이 0.46% 함유되어 있었다. 용해도 분석 결과 퀴놀린에 대한 불용분(QI)이 8.3%, 톨루엔에 대한 불용분(TI)이 41%였다. 그밖에 테트라하이드로퓨란에 대한 불용분(THFI)은 37%, 혼산에 대한 불용분(HI)은 85%를 나타내었다. TGA를 이용 1000°C까지의 탄화수율 결과는 42.8%였다.

Fig. 2는 제조된 메조페이스 펫치들을 유기용매를 사용하여 불용분을 측정한 것이다. 이는 박⁵⁾ 등에 의해 제시된것같이 메조페이스 펫치내의 이방성 부분이 유기용매에 용해되지만 불용분의 증가에 의해 간접적으로 고분자화 된 양을 측정할 수 있기 때문에 측정한 것이다. 톨루엔 불용분 TI는 JWCTPAR의 41%로부터 MESO 1의 59%, MESO 2의 64% 그리고 MESO 3의 72%까지



Sample	1st Heating Time	1st Heat Treatment (°C)	Holding Time	2nd Heating Time	2nd Heat Treatment (°C)	Holding Time
MESO 1		250				
MESO 2		260				
MESO 3		300				
MESO 4		320				
MESO 5		340				
MESO 6		400				
				None	None	None

Fig. 1. Pyrolysis condition for mesophase pitch formation.

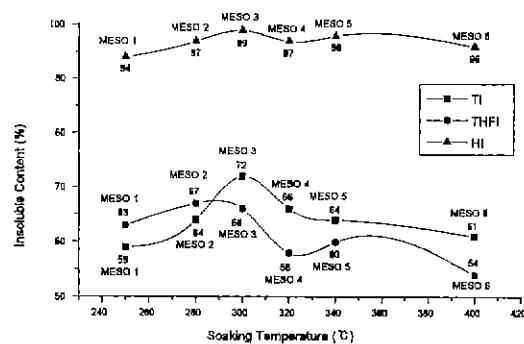


Fig. 2. Organic solvent insolubles of mesophase pitch.

Table 1. Basic Properties of JWCTPAR.

Density (g/cm ³)	S/P(°C)	Element Analysis				TI (wt.%)	THFI (wt.%)	HI (wt.%)	QI (wt.%)	Coke Yield (wt.%)
		C	H	N	S					
1.27	116	92.5	4.67	1.10	0.46	41.0	37.0	85.0	8.3	42.8

증가하였는데 이는 앞의 Fig. 2에서 이미 언급한 것같이 방향족 화합물이 가열에 의해 중축합반응을 하여 고분자 화합물의 메조페이스 퍯치로 전이를 하였기에 톨루엔 불용성분이 증가한 것이다. 열처리 온도가 300°C를 기점으로 MESO 4는 66%, MESO 5는 64%로 톨루엔에 대한 불용분이 감소하고 있어 열처리 조건에 따라 고분자 화합물의 메조페이스 양이 변화한다는 것을 뒷받침 한다. 테트라하이드로퓨란 불용분 THFI의 경우도 TI와 같은 경향을 보였고 열처리 조건에 따라서는 큰 증가를 나타내지는 못하였으나 300°C 이상에서 열처리한 경우에는 THFI가 감소하는 경향을 보였다. 헥산 불용분 HI 또한 JWCTPAR은 85%, MESO 1은 94%, MESO 2는 97%, MESO 3은 99%로써 메조페이스가 형성됨으

로서 헥산에는 거의 용해되지 않았고 열처리 온도가 더 높은 MESO 4는 97%, MESO 5는 98%로 HI는 더 이상 증가하지 않았다. 이로서, 열처리에 의해 메조페이스가 형성되면 헥산에는 거의 용해되지 않을 정도로 고분자화 됨을 알 수 있었다. 표준시편인 MESO 6의 경우 TI는 61%, THFI는 54%, HI는 96%로 300°C에서 열처리한 MESO 3 보다는 불용분의 함량이 작아 고분자량의 메조페이스 물질이 적게 형성이 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 열처리조건에 따라 제조된 메조페이스 퍯치에 대한 편광현미경 사진이다. 열처리 결과 많은 작은 구형의 이방성상이 형성되었는데 이는 QI에 의해서 메조페이스 성장이 억제당했기 때문이다. Fig. 3-(A) MESO 1은 250°C에서 열처리한 시편으로 매우 작은 구

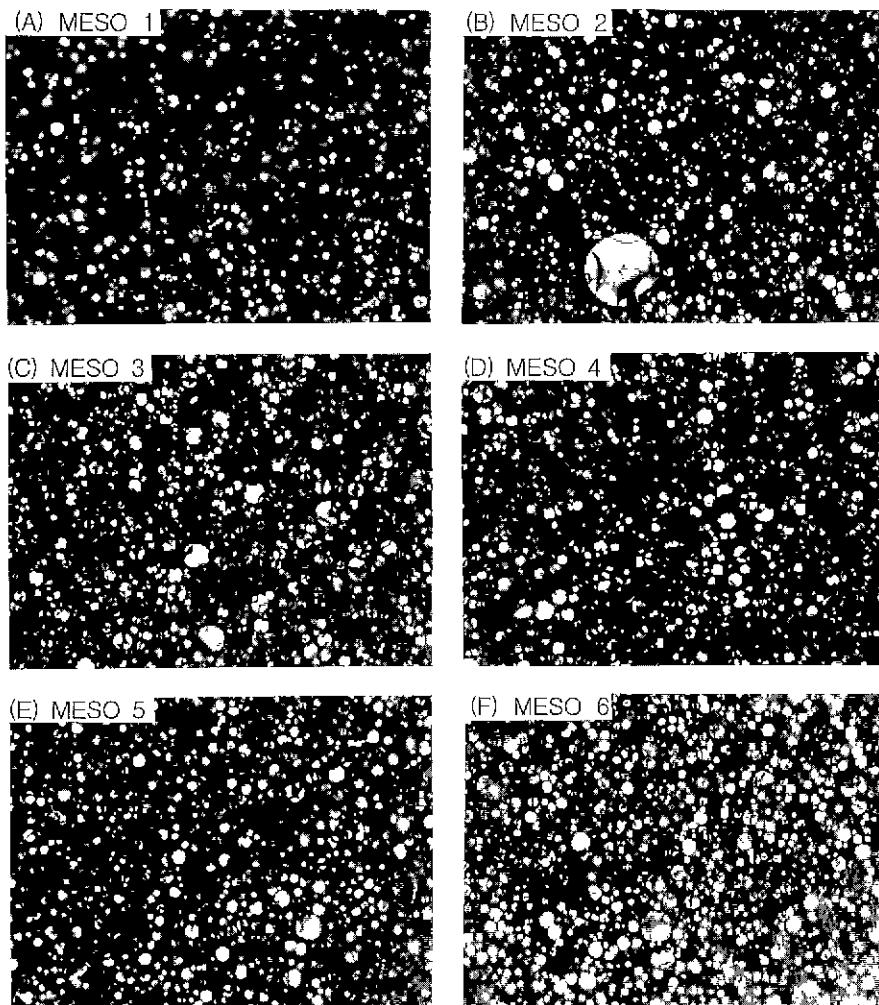


Fig. 3. Optical micrographes of mesophase pitches: (A) MESO 1, (B) MESO 2, (C) MESO 3, (D) MESO 4, (E) MESO 5 and (F) MESO 6.

형의 이방성상들이 형성이 되었고, Fig. 3-(B) MESO 2의 경우 280°C에서 열처리되었는데, 구형의 메조페이스 입자들의 크기가 보다 더 커지고 그 수가 증가해 있음을 볼 수 있다. Fig. 3-(C) MESO 3은 300°C에서 처리한 것으로 Fig. 3-(A)와 (B)보다 이방성상의 직경이 더욱 커지고 그 수도 많이 증가했음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3-(D) MESO 4와 (E) MESO 5는 320°C와 340°C에서 열처리한 경우로 300°C에서 열처리한 Fig. 3-(C) MESO 3보다 이방성상의 양과 크기가 줄어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 메조페이스 제조시 저분자량의 화합물을 제거하기 위한 열처리 1단계를 주었을 때에는 300°C 까지는 1단계 온도의 증가에 따라 이방성상의 양과 크기가 증가하나 300°C 이상의 열처리에서는 온도가 올라가도 이방성상의 양과 크기의 증가는 없고 오히려 감소하는 추세를 보이고 있다는 것을 나타낸다. 그리고, 단계 열처리를 하지 않고 직접 400°C까지 연속가열법으로 승온하여 메조페이스를 형성한 표준시편인 Fig. 3-(F) MESO 6는 300°C에서 열처리한 Fig. 3-(C) 보다 이방성상의 메조페이스 양은 많았으나 Fig. 2에서 보듯 유기용매 불용분 중 특히 THFI가 12%나 적어 고분자량의 화합물은 적게 형성되었음을 알 수 있었다. 이로써 등방성 핏치를 2단계 가열법에 의해 1단계로 적정온도에서 저분자 화합물을 미리 제거 후 고온에서 메조페이스를 형성함이 보다 많은 양의 고분자화된 메조페이스를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 이런 결과는 1단계 열처리 온도가 너무 낮으면 저분자량 화합물의 열분해가 적어 메조페이스 형성에 필요한 방향족의 free radicals의 갯수가 많지 않기 때문에이며, 열처리 온도가 높으면 급격한 분해에 의한 free radical의 수가 감소하여 메조페이스의 형성이 어려워져 이런 현상이 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 4는 JWCTPAR과 제조된 메조페이스 핏치의 연화점을 나타낸 것이다. 메조페이스가 생성되고 성장하면서 연화점의 차이가 크게 나타났는데 JWCTPAR은 연화점

이 116°C였고, MESO 1은 221.1°C, MESO 2는 246.2°C. 그리고 MESO 3은 283.6°C로 높아졌다. 이는 열처리에 의해 메조페이스, 즉 고분자량의 이방성 액정의 형성으로 인하여, 연화점이 높아지고, 연화점은 열처리 온도에 민감하게 반응한다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 320°C에서 열처리한 MESO 4의 연화점은 263.4°C, 340°C에서 열처리한 MESO 5는 244.2°C로 점점 낮아지고 있고, MESO 6도 연화점이 243.2°C로 MESO 3 보다도 연화점이 낮음을 확인할 수 있어 적정온도 이상의 1단계 열처리는 앞의 메조페이스 양과 유기용매 불용분의 결과와 같은 이유로 더 이상 증가를 보이지 않고 감소하였다.

탄화수율은 탄소/탄소 복합재의 매트릭스용 함침재로 핏치 또는 메조페이스 핏치를 사용할 때 중요한 인자중의 하나인데, Table 2는 TGA를 이용하여 1000°C까지 불활성 분위기 하에서 탄화수율을 측정한 것이다. JWCTPAR은 탄화수율이 42.8%를 나타내었다. 250°C에서 열처리한 MESO 1은 55.0%로 JWCTPAR보다 탄화수율이 약 12.2% 향상되었고, 280°C에서 열처리한 MESO 2는 66.7%로 탄화수율이 JWCTPAR보다 약 23.9% 향상되었다. MESO 3의 경우에도 탄화수율이 70.5%로 약 27.7% 향상되었다. 그러나 300°C 이상에서 열처리한 MESO 4와 MESO 5는 각각 69.0%, 65.5%로 탄화수율이 낮아졌다. MESO 6의 경우 탄화수율이 65.7%로 300°C 이하에서 열처리한 MESO 1, MESO 2와 탄화수율이 약간 높거나 비슷하나, 300°C에서 열처리한 MESO 3보다 탄화수율이 낮음을 확인 할 수 있었다.

이로서, 단계열처리를 한 경우가 연속가열법에 의한 것보다 동일하게 400°C에서 메조페이스를 형성할 때 이방성상의 양은 적지만 탄화수율 및 유기용매 불용분 성분이 많은(1단계를 300°C 처리시) 우수한 메조페이스 핏치를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

이런 여러 가지 실험을 통해 메조페이스 핏치의 제조는 이방성 메조페이스의 형성온도까지 직접 가열하는 연속가열 방법보다 저분자량의 분해를 돋는 단계가열법이 메조페이스 양의 증가를 가져올 수 있었고, 1단계 열처리 온도에 따라 메조페이스의 형성된 양이 크게 좌우

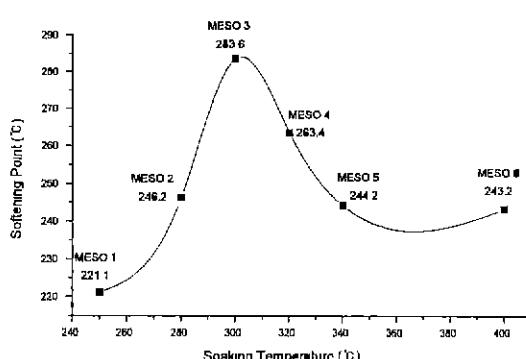


Fig. 4. Softening point of mesophase pitch.

Table 2. Cokes Yields of Mesophase Pitch at 1000°C.

Sample	Cokes Yield (%)
JWCTPAR	42.8
MESO 1	55.0
MESO 2	66.7
MESO 3	70.5
MESO 4	69.0
MESO 5	65.5
MESO 6	65.7

될 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 메조페이스 퍯치의 제조는 이방성 메조페이스의 형성온도까지 직접 가열하는 연속가열 방법보다 저분자량의 분해를 돋는 단계가열법이 메조페이스 양을 조절할 수 있었고, 단계가열법의 1단계 열처리 온도에 따라, 형성된 메조페이스의 고분자 화합물의 양이 크게 좌우될 수 있음을 알 수 있었다.

2. 경우석탄화학의 콜타르 퍯치를 2단계 열처리하여 구형의 이방성 메조페이스 퍯치를 제조할 수 있었다. 열분해시 1단계 온도가 각각 250°C, 280°C, 그리고 300°C로 열처리한 결과 열처리 온도의 상승에 따라 메조페이스의 양이 증가하고, 크기가 커짐을 알 수 있었다. 특히 300°C 이상에서 1단계 열처리를 하면 메조페이스 양이 줄어드는 현상을 나타냈는데 이런 결과는 1단계 열처리 온도가 너무 낮으면 저분자량 화합물의 열분해가 적어 메조페이스 형성에 필요한 방향족의 free radicals의 갯수가 많지 않기 때문이며, 열처리 온도가 높으면 급격한 분해에 의한 free radical의 수가 감소하여 즉 중합반응이 적어져 메조페이스의 형성이 어려워져짐을 알 수 있었다.

3. 탄소/탄소 복합재 매트릭스 전구체용 메조페이스 퍯치는 단계열처리 퍯치가 연속가열법에 의해 처리된 퍯치보다 이방성의 양과 고분자화를 조절할 수 있어, 탄화수율 및 유기용매 불용분의 조정 및 연화점의 조정을 통해 고합친성의 퍯치 제조가 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원 경기도 후원의 명지대학교 부설 지역협력연구센터(RRC)의 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- K. Christ and K.J. Huttinger, 'Carbon-Fiber Rein-

forced Carbon Composites Fabricated with Mesophase Pitch," *Carbon* **31**(5), 731-750 (1993).

- J.D. Brooks and G.H. Taylor, *The Formation of some Graphitizing Carbons*, P. 243 in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 4. Ed. by P. L. Walker, Jr., Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1968.
- P.D. Matzinos, J.W. Patrick and A. Walker, "Coal-Tar Pitch as a Matrix Precursor for 2-D C/C Composites," *Carbon* **34**(5), 639-644 (1996).
- D.D.L. Chung, "Structure of Carbon Fibers," *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, Ch. 2, 1994.
- R.J. Difendorf, "Forming Optically Anisotropic Pitches," U.S. Patent 19, No. 4.208,267, (1980).
- G Savage, *Carbon-Carbon Composites*, Man & Hall, Ch. 2, 1994.
- L.S. Singer, High Modulus, High Strength Carbon Fibers Produced from Mesophase Pitch, U.S. Patent 4, 005,183 (1977).
- Y.D. Park, Y. Korai and I. Mochida, "Preparation of Anisotropic Mesophase Pitch by Carbonization Under Vacuum," *J. Mat. Sci.*, **21**, pp. 424-428 (1996).
- Y. Korai and I. Mochida, "Preparation and Properties of Carbonaceous Mesophase-I, Soluble Mesophase Produced from A240 and Coal Tar Pitch," *Carbon* **23**(1), pp. 97-103 (1985).
- J. L. White, "The formation of microstructure in graphitizable materials," pp. 59-103 in *Progress in solid state chemistry*, Vol. 9. Ed. by J. O. McCaldin and G. Somorjai, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- I.C. Lewis, E.R. McHenry, L.S. Singer, Process for Producing Mesophase Pitch, U.S. Patent 4.017,327 (1977).
- Z. Weishauptova and J. Medek, "Effect of Processing Technology on Mesophase Structure," *Fuel*, **70**(2), pp. 235-242 (1991).
- I. Mochida, H. Toshima Y. Korai and T. Varga, "Comparative Evaluation of Mesophase Pitchcs Derived from Coal Tar and FCC-DO," *J. of Materials Science*, **25**(12), pp. 3484-3492 (1990).
- K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, Mechanism of Anisotropy Occurrence in a Pitch Precursor of Carbon Fibers: Part I-Pitches A and B," *Carbon* **29**(7), pp. 831-847 (1991).