

## PAN의 안정화 및 탄소화 처리에 의한 물성 변화

이진호 · 박동원 · 김정엽

한국과학기술원 고분자재료연구소

(1984년 3월 20일 접수, 1984년 3월 31일 심사완료)

**요약** : Dralon-T와 Acelan PAN 섬유를 200~280°C의 온도로 공기중에서 산화시켜 안정화 섬유를 제조하였다. 이들 중 260°C에서 2시간동안 처리한 안정화 섬유를 질소 분위기에서 800~1,200°C의 온도로 탄소화 처리하여 탄소섬유를 제조하였다. 밀도 변화를 보면 두 섬유 모두, PAN precursor의 경우에 1.17~1.18g/cm<sup>3</sup>였으나 260°C에서 2시간 안정화시킨 후에는 1.43g/cm<sup>3</sup>로 증가하였고 탄소화 처리 후에는 최대 밀도가 Dralon-T의 경우 1.83g/cm<sup>3</sup>, Acelan의 경우에는 1.76g/cm<sup>3</sup>로서 Dralon-T에 의한 탄소섬유의 밀도가 다소 높게 나타났다. 섬유 내의 탄소 함량은 260°C에서 2시간 처리한 안정화 섬유의 경우에 Dralon-T와 Acelan이 각각 62.2%, 57.4%였으나 1,200°C로 탄소화 처리한 후에는 각각 95.3%, 93.9%로서 Dralon-T의 경우에 탄소 함량이 약간 더 많았다. 안정화 과정 중 섬유의 길이 변화는 초기에 수축을 하다가 신장하고 다시 수축하는 3단계 과정을 거치는데 안정화 처리 온도와 섬유에 부하되는 무게의 영향이 크게 작용을 하는 것으로 나타났다.

### 1. 서 론

대부분의 유기 섬유는 일반적으로 탄소섬유로 가공, 전환될수 있으나 기술적 및 경제적인 측면과 최종 제품의 물성을 고려할때 rayon, pitch, polyacrylonitrile (PAN) 등이 바람직한 탄소섬유의 precursor로 판단되고 있다. 이 중에서도 특히 PAN은 분해 온도까지는 녹지 않으며, 탄소섬유 제조 과정 중에서 다른 precursor보다 배향성(orientation)을 쉽게 향상시킬 수 있으며, 우수한 물성을 가진 탄소섬유를 얻을 수 있다.

PAN homopolymer나, 소량의 methylacrylate 등을 공중합한 PAN copolymer 등을 공기 중에서 안정화시키면 공역 이중결합의 형성 및 산화때문에 섬유의 색깔이 검게 변하는데, 이때 섬유에서는 분자내 고리반응(cyclization), 분자간 가교반응(crosslinking), 휘발성 개스들의 제거

(elimination) 등이 일어나게 되어 다음 과정인 탄소화 반응에 적합한 분자 구조, 즉 열 안정성이 뛰어난 구조를 갖게 된다. 안정화 처리시에 가열속도가 빠르던 급격한 발열반응이 일어나 휘발성 개스와 액체들의 형성 및 무게 감소가 현저하게 나타난다<sup>1</sup>. 안정화 섬유가 탄소화 반응을 거치면서 열분해에 의해 유기물질들이 방출되면서 섬유는 방향족화(aromatization)를 거쳐 흑연 구조를 형성하여 간다<sup>2</sup>. 탄소화 처리시 열처리 조건에 따라 탄소섬유의 기계적 물성이 크게 달라지는데, 강도는 온도 증가와 함께 증가해 1,500°C 부근에서 최대값을 가지며 1,500°C 이상의 온도에서는 감소하는 추세를 보이는 반면, 탄성율은 1,000°C 부근에서 부터 약 3,000°C까지는 온도 증가와 함께 계속 증가한다<sup>3</sup>. PAN precursor의 화학적 성분 및 물리적 구조에 따라 탄소섬유의 물리적 및 기계적 성질이 크게

Table 1. Specification of PAN Precursor

	Dralon-T	Acelan
Manufacturer	Bayer (Germany)	Taekwang (Korea)
Composition	Homopolymer	Copolymer
Shape of Cross-section	Dog-bone type	Circular type
Density	1.17(g/cm <sup>3</sup> )	1.18(g/cm <sup>3</sup> )

게 달라지며 또한 안정화, 탄소화 및 흑연화 과정의 조건에 따라서도 탄소섬유의 성질에 큰 차이가 나타난다.

본 연구에서는 탄소섬유 precursor의 종류와 그 처리 조건이 탄소섬유의 성질에 어떠한 영향을 미치는지를 파악하고 이상적인 precursor의 제조 및 탄소화 공정을 개발하기 위하여, 잘 알려진 탄소섬유 precursor를 사용하여 실험 조건에 따른 물성 변화를 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 료

탄소섬유의 제조를 위해 Bayer와 태광으로부터 구입한 PAN precursor들을 사용하였다. Table 1에서와 같이 Bayer PAN(Dralon-T)은 homopolymer이며 태광 PAN(Acelan)은 Methyl acrylate(Ma) 15%가 들어 있는 PAN의 공중합체이다. 이들 precursor는 예비 처리 없이 구입한 그대로 사용하였다.

### 2-2. 실험 장치

대략적인 실험 장치를 Fig. 1 및 2에 나타내었다. Fig. 1은 안정화 처리 장치로서, 사용한 oven은 인입공기 가열 방식을 택하여 oven 내부에 등은 안정화를 꾀하였다. Fig. 2는 탄소화 장치로서, 고온에서 등은 영역을 길게 형성할 수 있도록 세 부분에서 독립적으로 온도를 제어하였으며, 내부에 불활성 분위기를 유지하기 위해 질소를 사용하였는데 이를 정제하기 위해 500°C의 Cu column으로 된 trap을 사용하였고 수분 제거를 위해 연속으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaCl<sub>2</sub> column을 설치하였으며, 열처리 중 방출되는 HCN을 제거하기 위해 포화 NaOH 용액 trap을 설치하였다.

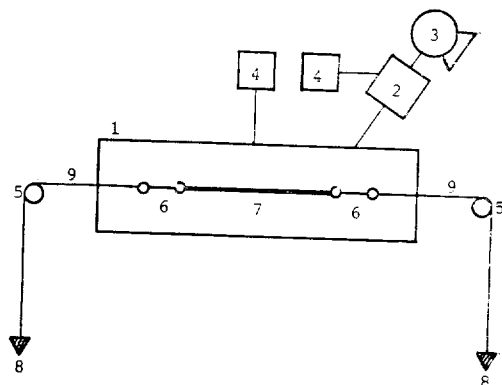


Fig. 1. Schematic diagram of stabilization process.

- 1. Tubular Oven
- 2. Air Preheater
- 3. Blower
- 4. Temperature Controller
- 5. Wire Guide
- 6. Hook
- 7. Fiber
- 8. Load
- 9. Leading Wire

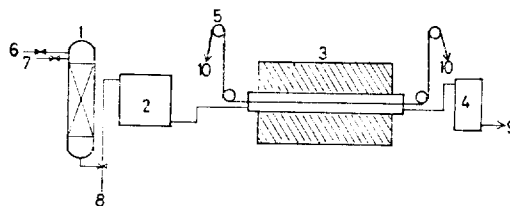


Fig. 2. Schematic diagram of carbonization process

- 1. Copper Column(O<sub>2</sub> Trap)
- 2. H<sub>2</sub>O Trap (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→CaCl<sub>2</sub>)
- 3. Tubular Furnace
- 4. HCN Trap (NaOH Sol'n)
- 5. Wire Guide
- 6. N<sub>2</sub> Inlet
- 7. H<sub>2</sub> Inlet
- 8. H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O Outlet
- 9. N<sub>2</sub>, Released Gases Outlet
- 10. Load

### 2-3. 열처리 방법

PAN precursor는 일정한 무게가 걸린 상태에서 안정화 oven 속으로 인입되어 안정화 과정을 거치게 된다. 안정화의 열처리 조건은 200~280°C, 1~15 hr이다. 안정화를 거친 섬유는 일정한 tension하에서, 정제된 질소로 불활성 분위기를 유지하고 있는 탄소화로에 인입되어 탄소화 처리된다. 탄소화의 열처리 조건은 800~1,200°C, 15~60 min이다.

2-4. 물성 측정

2-4-1. 밀도 측정

밀도 구배관(Density gradient column)을 사용하여 측정하였다. 밀도 구배관의 조성액은 안정화 섬유의 경우 Toluene과 Carbon tetrachloride 혼합액( $d=1.0\sim 1.5\text{g/cm}^3$ ) 및 Toluene과 Bromoform 혼합액( $d=1.4\sim 1.7\text{g/cm}^3$ )을 사용하였고 탄소섬유의 경우 Carbon tetrachloride와 Bromoform 혼합액( $d=1.6\sim 2.0\text{g/cm}^3$ )을 사용하였다. 안정화 섬유는 흡습성이 강한 것으로 알려져 있어<sup>4,5</sup> 수분 흡수로 인한 오차를 줄이기 위해 공기와 접촉을 하지 않은 상태에서 보관하였다가 밀도를 측정하였다.

2-4-2. 인장 시험

Instron Universal Testing Machine Model 1120을 사용하여 안정화 섬유의 single filament에 대해 인장 시험을 하였다. 이때 cross-head speed는 10mm/min으로 하고 시료의 gauge length는 25mm로 하여 각 시료마다 20회씩 측을 하여 평균값을 취하였다.

2-4-3. 단면적 결정

Acelan의 경우 단면이 원형이기 때문에 SEM 사진으로부터 직접 지름을 측정해 단면적을 구하였고, Dralon-T의 경우는 단면이 dog-bone 형이기 때문에 다음 식에 의해 간접적으로 산출하였다.

단면적

$$= \frac{\text{안정화 혹은 탄소화 처리된 섬유의 선밀도}}{\text{안정화 혹은 탄소화 처리된 섬유의 밀도}} \times \frac{1}{\text{filament의 총 갯수}}$$

2-4-4. 섬유 표면의 관찰

ETEC Autoscan 149-10 Scanning Electron Microscope를 사용하여 섬유의 single filament의 표면 상태를 관찰하였다.

2-4-5. 원소 분석

Yamaco MT-2 Model CHN 원소 분석기를 사용하여 탄소섬유에 함유된 원소들의 조성비를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 안정화의 결과 및 고찰

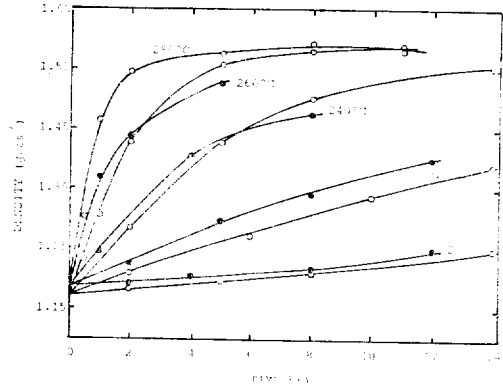


Fig. 3. Density vs. stabilization time at various temperatures.  
(Filled ; Acelan, Blank ; Dralon-T)

두 종류의 PAN 섬유를 등은 안정화시켰을 때의 밀도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 밀도는 전체적으로 안정화 온도와 처리 시간을 증가시킬 때 따라서 증가하는 경향을 보였다. 처리시간이 2시간보다 짧은 초기 영역에서는 Dralon-T의 밀도 증가 속도가 200°C와 220°C의 낮은 온도에서는 Acelan보다 빠르나, 220°C보다 높은 온도에서는 Acelan의 밀도 증가 속도가 더 빠르게 나타났다. 처리 시간이 길어지면 두 섬유의 밀도 증가 속도가 느려지고 Dralon-T의 밀도가 Acelan보다 대체로 크게 나타났다. 밀도가 증가하는 원인은 안정화 과정 중에서 PAN의 pendant group인 니트릴기가 중합되고 분자간 혹은 분자내 탈수소 반응 및 산소에 의한 가교반응이 일어나게 되어<sup>6</sup> 분자쇄의 packing이 조밀해지기 때문이다. 또한 온도가 증가하면 반응 속도가 빨라지므로 밀도의 증가 속도가 빨라지게 된다.

Fig. 3으로부터 각 온도에서의 초기 기울기를 구하여 Arrhenius plot를 하여 본 결과 안정화 반응에 대한 활성화 에너지는 Dralon-T가 21.7 Kcal/mole, Acelan이 30.7Kcal/mole로 나타났다 (Fig. 4). Dralon-T의 활성화 에너지가 Acelan보다 낮은 것은 니트릴기의 중합 반응이 Acelan에 비해 더 쉽다는 것을 의미한다. 즉 니트릴기의 고리화 반응은 성장 반응 속도가 굉장히 빠르지만 MA가 존재하던 성장 반응이 일단 중지

PAN의 안정화 및 탄소화 처리에 의한 물성변화

되고 그때마다 개시 반응이 다시 일어나기 때문에 공중합체의 활성화 에너지가 큰 것으로 나타나게 된다.

일정한 온도에서 2시간동안 등은 안정화한 섬유유의 온도 변화에 따른 단면적 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라서 단면적이 감소하는 추세를 보이며, Acelan의 온도에 따른 단면적 변화가 Dralon-T의 변화보다 큰 것을 볼 수 있다. Acelan은 낮은 온도에서는 MA의 존재로 고리화 반응의 성장이 지속되지 않으며 따라서 분자쇄의 packing이 Dralon-T에 비해 완전하지 못하게 된다. 그러나 높은 온도에서는 Acelan은 산화에 의한 분자쇄의 부분적인

절단으로 저분자 물질이 Dralon-T에 비해 훨씬 빨리 떨어져 나가며 단면적이 급속히 작아진다. PAN을 산소 존재하에서 열처리하면 고리 반응이 먼저 일어나고 뒤이어 산소에 의한 열분해와 함께 가고 반응이 일어나는데<sup>10</sup> Dralon-T가 고리 반응을 하면 그 구조가 ladder 형이 되기 때문에 산소가 분자 속으로 확산하기 어려워져 따라서 열분해도 잘 일어나지 않는다.

220°C, 240°C 및 260°C에서 안정화 처리한 섬유유의 인장 강도를 측정한 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. 인장 강도는 일정 온도에서는 초기에 급격히 감소하여 최종적으로 일정한 값에 이르는 변화를 보이고, 처리 온도가 높으면 감소율이 빠른 것을 볼 수 있다. 이것은 니트릴기

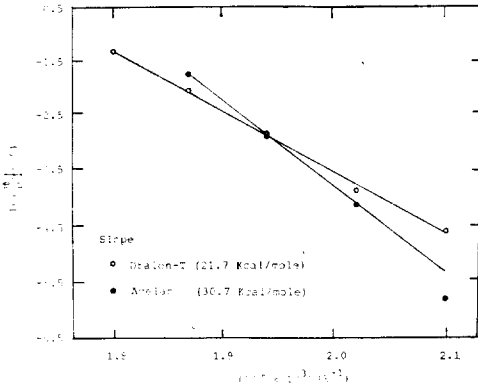


Fig. 4. Evaluation of activation energy from initial slope of density vs. stabilization temperature curve.

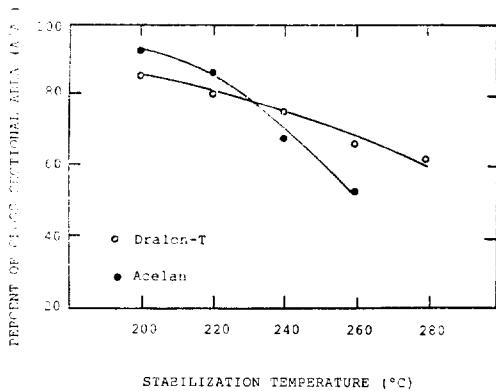


Fig. 5. Variation of cross sectional area with stabilization temperature (Stabilization time; 2hr)

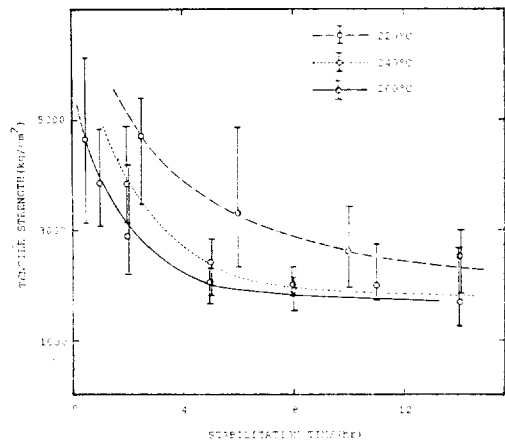


Fig. 6. Variation of tensile strength of stabilized PAN (Dralon-T) with different time at various temperatures.

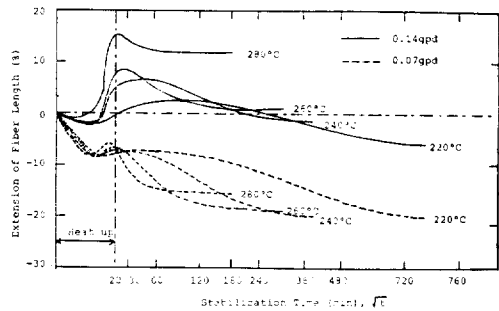


Fig. 7. Length change of fiber(Dralon-T) during stabilization

가 고리화 함에 따라서  $-C \equiv N$  결합이  $-C = N-$  결합으로 전환되며, 따라서 분자간의 cohesive energy가 떨어지기 때문에 인장 강도가 저하하는 것으로 여겨진다<sup>7</sup>.

안정화 과정 중에 섬유는 길이 변화를 하게 되는데, 길이 변화는 처리 온도와 섬유에 부하되는 tension의 영향을 받게 된다. Dralon-T를 사용하여 섬유의 길이 변화를 각 온도별로 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보면 섬유의 길이 변화에 부하된 tension의 영향이 상당히 크게 나타나고 있으며, 처리 온도가 높을수록 짧은 시간 내에 steady state에 도달하고 있다. 섬유의 길이 변화는 초기에 줄다가 늘어나고 다시 줄어드는 3단계 변화를 거치는데 고온에서 처리할수록 이러한 변화가 급격히 일어나고 있다. 안정화 과정 중 초기에 섬유가 수축하는 원인을 분석해보면, precursor 제조시 섬유의 분자들이 stretching된 상태에서 glass transition temperature ( $T_g$ ) 이하로 떨어졌다가 열처리가 진행되면서 온도가  $T_g$  이상으로 상승하면 분자 운동이 증가하면서 더욱 안정된 상태인 spherical shape로 분자들이 변형하려는 성질을 나타내게 되는데, 이때 섬유에 tension이 걸리지 않든지 혹은 분자 운동을 억제할 정도로 크지 않으면 섬유는 길이 방향으로 결국 수축하게 된다. 따라서 섬유에 걸리는 tension이 클 경우에는,  $T_g$  이상에서 분자 운동은 증가하였지만 가해진 tension으로 인해 분자 운동에 의한 수축 대신에 신장을 가져오게 되어 초기의 수축 현상이 나타나지 않는다. 온도가 계속 상승하면 분자 운동은 더욱 활발해지며 외부에서 작용하고 있는 tension의 크기에 따라 섬유의 길이는 오히려 커진다. 처리 온도가 약  $150^\circ C$  이상이 되면 니트릴기의 고리화의 결과로 PAN의 분자들이 평면화(ladder polymer) 되어 stacking이 될 뿐만 아니라 휘발성 물질의 방출에 따른 무게 감소등으로 섬유가 수축하려는 성질을 나타낸다<sup>8</sup>. 이 수축력보다 작은 tension이 부하될 경우 섬유는 그림에서 보듯이 재수축을 하게 된다.

3-2. 탄소화의 결과 및 고찰

실험실에서 제조한 탄소섬유의 원소 분석 결

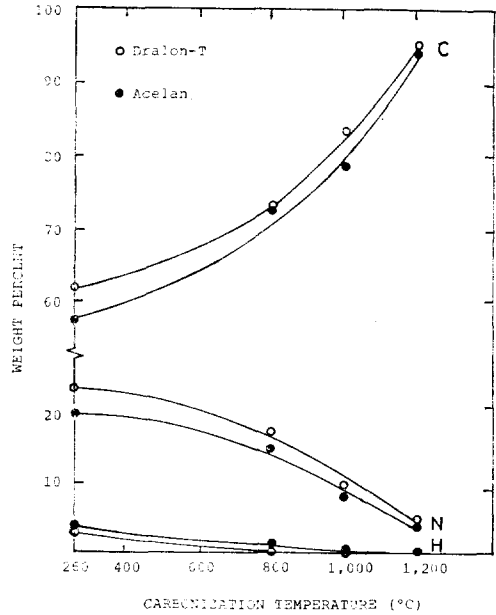


Fig. 8. Weight percent of elements vs. carbonization temperature (Stabilization condition ;  $260^\circ C$ , 2hr; Carbonization time ; 1/2hr)

과는 Fig. 8과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 Dralon-T와 Acelan을 탄소화 하였을때 원소 분석한 결과는 거의 비슷하였다. 탄소화가 진행되면서 섬유 내의 수소, 질소, 산소 등이 HCN,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  등의 가스 형태로 방출되어 섬유는 거의 순수한 탄소만이 남게 된다<sup>9</sup>. 탄소화 과정 중 방출되는 양이 가장 많은 것은 HCN이며, 탄소화 초기에서 부터 방출되기 시작하여  $1,000^\circ C$  이상의 온도까지도 계속된다. 대부분의 다른 방출 가스들은  $800^\circ C$  이전에 거의 방출이 끝나지만<sup>9</sup> 질소는 탄소고리 내에 함유되어 있다가  $500 \sim 600^\circ C$  정도에서 탄소와 교체되면서 방출되기 시작하여  $1,600^\circ C$  정도에 이르러야 방출이 끝나기 때문에<sup>6</sup>, 그림에서 보듯이  $1,200^\circ C$ 에서 탄소화 처리한 섬유 내에도 약간의 질소가 함유되어 있는 것을 알 수 있다. Table 2는 Dralon-T의 경우 열처리 시간 변화에 따른 섬유내 원소의 함량을 나타내고 있는데, 이 표와 앞의 그림으로 부터 열처리 시간이 증가할수록, 또한 열처리 온도가 높을수록 탄소 함량이 증가하지만, 열처리시간 변화가 탄

PAN의 안정화 및 탄소화 처리에 의한 물성변화

소 함량에 미치는 영향은 열처리 온도보다는 미세함을 알 수 있다.

Fig. 9는 열처리 시간 변화에 따른 탄소섬유(Dralon-T)의 수율 변화를 각 열처리 온도별로 나타낸 그림이다. 열처리가 진행되면서 섬유로부터 여러가지 물질이 증발 또는 열분해에 의해 방출되기 때문에 수율이 감소하는데, 처리 시간의 영향보다는 처리 온도의 영향이 더 크게 작용을 하고 있다. 단일 열처리 온도에서는 열처리 시간이 아무리 증가하여도 더 이상 수율이 감소하지 않는 한계 수율이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 열처리 온도 변화에 따른 탄소섬유의 단면적 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 1,200°C에서 탄소화 처리한 섬유의 경우, 안정화 섬유에 비해 단면적이 반 정도로 감소하였음을 알 수 있다.

Table 2. Element Analysis Results of Carbon Fiber (Dralon-T)

Carbonization Condition	Element(%)		
	C	H	N
1,000°C, 15min	82.94	0.13	10.20
	83.35	0.00	8.74
	85.81	0.00	7.69
1,200°C, 15min	95.03	0.00	4.79
	95.27	0.00	4.70
	96.10	0.00	3.88

(Stabilization condition ; 260°C, 2hr)

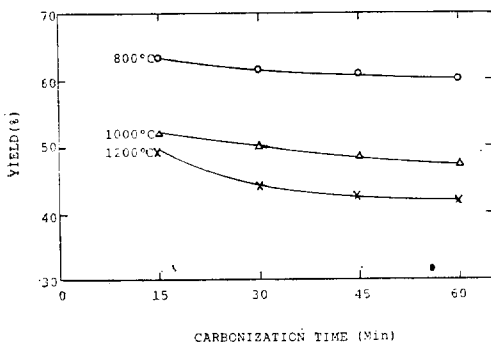


Fig. 9. Yield of Dralon-T fiber vs. carbonization time at various temperatures (Stabilization condition ; 250°C, 2hr)

탄소섬유의 밀도 변화는 Fig. 11에 나타난 바와 같이 열처리 온도 증가와 함께 증가하다가 고온에서 약간 감소하는 추세를 보이고 있다. 열처리가 진행되면서 밀도가 증가하는 것은 섬유 내에서 휘발성 물질들이 방출될때 방향족 탄소분자를 형성하면서 결정성이 증가되기 때문이며, 고온에서 밀도가 약간 감소하는 것은 섬유 내부에 미세한 flaw가 생겼든가 결정의 일부가 파괴된 것으로 추측할 수 있다. Acelan보다는 Dralon-T의 밀도가 더 높게 나타나고 있으며 Dralon-T의 경우 800°C 부근에서 최대 값 1.83 g/cm<sup>3</sup>을 가지며 Acelan의 경우 1,000°C 부근에서 최대값 1.76 g/cm<sup>3</sup>을 가진다.

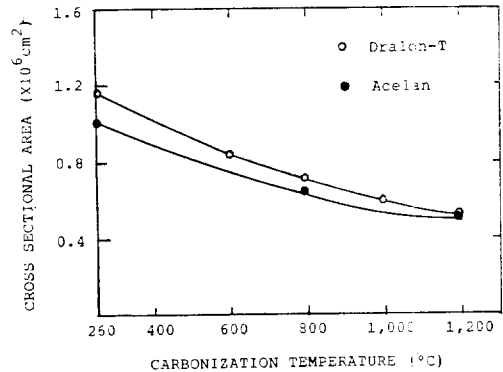


Fig. 10. Variation of cross sectional area with carbonization temperature (Stabilized condition ; 260°C, 1/2hr; Carbonization time ; 1/2hr)

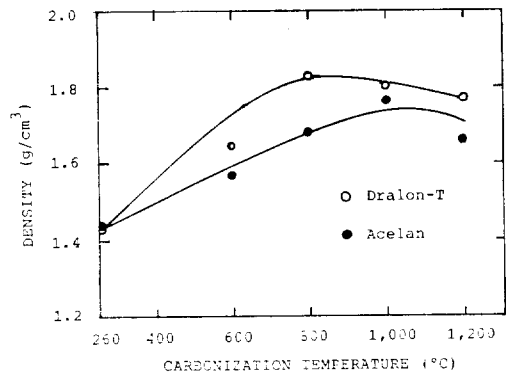


Fig. 11. Density vs. carbonization temperature (Stabilization condition ; 260°C, 2hr; Carbonization time ; 1/2hr)

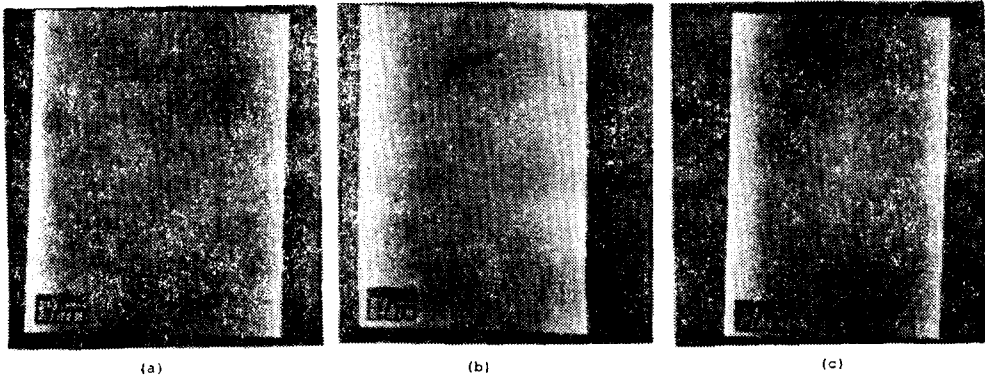


Fig. 12. Scanning electron micrographs of a single Dralon-T fiber (X5,000)  
 (a) Precursor (b) Stabilized fiber (260°C, 1/2hr) (c) Carbonized fiber (1,200°C, 1/2hr)

### 3-3. 섬유의 표면 관찰

Fig. 12-(a), (b)는 각각 precursor와 안정화 섬유의 SEM 사진으로서 섬유의 single filament의 표면 상태를 보여주고 있는데, 안정화 처리 후에도 precursor에 비해 큰 변화를 나타내지 않고 있다. 이것은 섬유 내부에 남아있던 잔여 용제 및 단량체 등의 휘발성 물질과 안정화 과정에서 발생하는  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$  등의 가스 방출이 표면 상태에 크게 영향을 주지 않으며, 섬유간의 고착으로 인해 생길 수 있는 표면의 손상이 일어나지 않았음을 나타내고 있는 것이다. Fig. 12-(c)는 탄소화 섬유의 표면 상태를 보여주고 있는데, 탄소화 처리 후에도 섬유의 표면이 대체로 깨끗하게 나타나고 있다.

## 4. 결론

Dralon-T와 Acelan을 precursor로 사용하여 안정화 및 탄소화를 행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

안정화 과정에서는, 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 섬유의 밀도는 증가하였고, 단면적과 인장 강도는 감소하였다. 특히 밀도는 짧은 처리 시간에서는 Acelan의 것이 항상 크게 나타났고 처리 온도가 240°C 이상에서는 처리 시간이 길면 Dralon-T의 값이 오히려 크게 나타났다. 이러한 현상은, Acelan의 경우는 precursor의 밀도가 Dralon-T보다 크며 초기의 밀도 변화

차이는 그렇게 크지 않다가 240°C 이상에서 처리되면 Dralon-T의 열분해 속도가 Acelan에 비해 훨씬 작기 때문이다.

안정화 과정 중에 섬유의 길이 변화는 초기에 줄다가 늘어나고 다시 줄어드는 3단계 과정을 거치는데 섬유에 부하되는 tension이 커지면 물성 저하의 원인으로 예측되는 초기의 수축 단계는 억제될 수가 있다.

탄소화 과정에서는, 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 탄소 함량은 증가하였고 수율이나 단면적은 감소하였다. 열처리 과정 중에서 시간의 영향보다는 온도의 영향이 훨씬 더 크게 나타나는데, 이는 아무리 열처리 시간이 증가하여도 그 온도에서 방출될 수 있는 물질의 종류와 양이 한정되기 때문인 것으로 판단할 수 있다. 밀도는 열처리 시간 증가와 함께 증가하다가 고온에서 약간 감소하는 경향을 보였는데 이는 고온에서 섬유 내부에 형성된 미세한 flaw 등의 영향 또는 결정의 일부가 파괴된 때문인 것으로 생각된다.

섬유의 표면 상태는 이 실험 조건에서 안정화나 탄소화를 행하였을 때 대체로 깨끗하게 나타났다.

이 실험으로, 중합체 속의 구성 단량체로 MA를 15% 사용하면 homopolymer와는 열변형의 차이가 생김을 파악할 수 있었으며 이상적인 precursor 제조를 위한 분자 구조의 설계를 위한 기초 자료의 일부를 얻었다. 또한 열처리사

에 섬유에 부하된 tension과 섬유의 길이가 서로 밀접한 관계를 가지고 있음을 알게 되었으며 탄소섬유의 제조에 이 결과를 적용코자 한다.

감사의 말씀: 본 연구에 사용한 PAN 섬유 (Acelan)을 공급해 주신 태광 산업의 강홍섭 공장장님께 깊이 감사드립니다.

### References

1. S. B. Warner, L. H. Peebles Jr. and D. R. Uhlmann, *J. Mat. Sci.*, **14**, 556 (1979).
2. 大谷 杉郎·本村 眞, "炭素 纖維" p.16, 近代編集社, 東京 (1972).
3. R. Moreton, W. Watt and W. Johnson, *Nature*, **213**, 690 (1967).
4. J. W. Johnson, W. Potter, P.G. Rose and G. Scott, *Brit. Polymer J.*, **4**, 527 (1972).
5. S. B. Warner, L. H. Peebles Jr. and D. R. Uhlmann, *J. Mat. Sci.*, **14**, 2764 (1979).
6. P. J. Goodhew, A. J. Clarke and J. E. Bailey, *Mat. Sci. Eng.*, **17**, 3 (1975).
7. O. P. Bahl and L. M. Manocha, *Carbon*, **12**, 417 (1974).
8. G. K. Layden, *J. Applied Polym. Sci.*, **15**, 1709 (1971).
9. E. Fitzer, A. Fiedler and F. Rozploch, *Carbon*, **11**, 426 (1973).
10. L. H. Peebles Jr. and J. Brandrup, *Makromolek. Chem.*, **98**, 189 (1966).

## A Study on Properties of PAN and Its Copolymers after Heat Treatment

J. H. Lee, D. W. Park and C. Y. Kim

Polymer Materials Lab., KAIST

(Received March 20, 1984; Accepted March 31, 1984)

**Abstract**: Stabilized fibers have been formed from Dralon-T and Acelan by oxidation in air at 200-280°C. From the fibers stabilized for two hours at 260°C, carbon fibers have been obtained by heat treatment in nitrogen at 800-1,200°C. The densities of the PAN precursors have changed from 1.17-1.18g/cm<sup>3</sup> to 1.43g/cm<sup>3</sup> after two-hour stabilization at 260°C. The stabilized precursor of Dralon-T showed the ultimate density of 1.83g/cm<sup>3</sup> after carbonization while that of Acelan showed 1.76g/cm<sup>3</sup>. Carbon contents of precursors of both Dralon-T and Acelan stabilized for two hours at 260°C were 62.2% and 57.4% in weight, respectively and after carbonization 95.3% and 93.9% in weight, respectively. During stabilization the precursors showed three steps; shrinkage, expansion and shrinkage in length. However, the load applied on the precursors controlled the degree of the length change.