

## 탄소섬유용 PAN Precursor의 열분석

김 동 영\* · 김 영 철 · 김 정 업

한국과학기술원 고분자재료 연구실  
\*Lowell University, Mass., U. S. A.  
(1985년 10월 14일 접수)

### Thermal Analysis of PAN Precursors of Carbon Fibers

D.Y. Kim\*, Y.C. Kim, and C.Y. Kim

*Polymer Materials Lab., Korea Advanced Institute of Science and  
Technology P.O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea*  
\*Lowell University, Mass., U.S.A.  
(Received October 14, 1985)

**Abstract:** Effect of thermal treatment in nitrogen or air on properties of polyacrylonitrile fibers of homopolymer as well as copolymer has been examined by means of TMA and DSC. The fibers thermally treated under load always showed an initial shrinkage and then an elongation followed by a late shrinkage. The copolymer fiber, however, showed only about 3% of the initial shrinkage while the homopolymer showed about 10%. An increase of the load applied on the fibers and the treatment temperature shortened the initial shrinkage as well as the late shrinkage. The copolymer fiber shrunked only about 5% under a load of 96.6mg/denier while about 25% under a load of 31.7mg/denier. The homopolymer fiber showed no late shrinkage if treated in nitrogen but 22% of the shrinkage if treated in air, while the copolymer had little effect by the atmospheric gas on the degree of the late shrinkage. The density changed to over 1.5g/cm<sup>3</sup> from 1.19g/cm<sup>3</sup> if the fibers were treated for three hours at 260°C. The reaction in the fibers progressed fastest when the density of the fibers was in the range of 1.3g/cm<sup>3</sup> and 1.4g/cm<sup>3</sup>. It was noticed that the length of the fibers was fixed early while the diameter was shrinking.

### 1. 서 론

아크릴섬유(PAN)로 부터 탄소섬유를 제조할 때, 1000°C 이상에서 탄소화처리를 하기전에 PAN의 열안정성을 향상시키기 위하여 200~300°C에서 안정화처리를 하게 된다. 탄소섬유의 물

성은 PAN의 분자구조 및 분자배열과도 직접적 관계가 있으며, 안정화처리 때에 일어날 수 있는 여러가지 변화를 조절한다는 것은 원하는 물성을 갖는 탄소섬유를 얻는 데 있어서 대단히 중요하다.

안정화처리의 목적은 PAN이 고온에서 탄화

\* 본 論文을 沈貞燮 教授 華甲記念 論文으로 증정합니다.

하기 전에 용융되는 것을 방지하기 위한 것이며 200~300°C에서 열처리하면 분자내의 nitrile 기가 환화반응을 일으켜 공액이중결합을 가진 사다리형 구조의 PAN을 얻게된다<sup>1</sup>. 또한, 산소나 공기중에서 열처리하면 분자간의 가교결합이 형성된다<sup>2</sup>. 사다리형 구조의 공액이중결합과 분자간의 가교결합은 PAN을 불용, 불용한 열안정성이 뛰어난 물질로 만든다.

안정화처리 때 nitrile기의 환화반응 및 분자간의 가교결합은 강한 발열반응으로서 밀도의 증가, 단면적의 감소 및 길이의 수축을 수반한다<sup>3,4</sup>. 또한 산소의 흡입과 탈수소반응 그리고 분자의 열화현상도 나타난다<sup>2</sup>. 안정화처리된 PAN은 검은색의 불용·불용한 물질로서 일반적인 화학분석법으로는 분자의 구조변화를 정확히 확인하기가 어렵다.

본 실험에서는 PAN의 조성에 따라 안정화처리 때에 일어나는 여러가지 변화를 thermomechanical analysis (TMA), differential scanning calorimetry (DSC) 및 밀도측정으로 분석하였다

## 2. 실험

### 2-1. 시 료

본 실험에서 사용한 시료는 PAN homopolymer (PAN-H)와 PAN copolymer (PAN-C)의 두 가지 종류로서 그 특성 및 제조회사는 Table 1과 같다.

### 2-2. 열분석

사용한 TMA는 Perkin-Elmer사의 TMS-2

Table 1. Specification of PAN Fibers

	PAN-H	PAN-C
trade name	Dralon-T	Courtelle
manufacturer	Bayer (Germany)	Courtaulds (Eng.)
composition	homopolymer	copolymer with methylacrylate & itaconic acid
cross-section	dog-bone type	circular type
density	1.17 (g/cm <sup>3</sup> )	1.19 (g/cm <sup>3</sup> )
No. of filaments	384	400

이며 furnace내의 온도 program이 가능하다. fiber용 probe를 사용하여 copper clamp에 지지된 길이 7.5mm 섬유시편의 온도변화에 대한 섬유길이의 변화를 측정하였다. 이때 분위기 gas로 공기 또는 질소를 사용하였다.

TMA에서 열처리하는 PAN을 고정시킨 probe assembly를 50°C로 유지되는 furnace에 넣고 등온실험을 위한 온도까지 50°C/min의 속도로 상승시킨 후 온도를 고정시켰다. 따라서 열처리 초기의 3~4 분간은 비등온 열처리과정을 나타낸다.

DSC는 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하여 Perkin-Elmer사의 Data Station 3600 microcomputer로써 data를 분석하였으며, 시료는 약 3mg이었다.

### 2-3. 밀도측정

안정화처리된 PAN의 밀도는 밀도구배관을 사용하여 측정하였다. 밀도구배관의 조성액으로는 toluene과 carbon tetrachloride (d= 1.0~1.5g/cm<sup>3</sup>) 및 toluene과 bromoform (d=1.4~1.7g/cm<sup>3</sup>)을 사용하였다. 특히 안정화 처리된 PAN은 흡습성이 강하므로<sup>5</sup> 수분흡수에 의한 오차를 줄이기 위하여 공기와의 접촉을 최대한 피하여 밀도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PAN-H를 공기중에서 열처리하였을 때 섬유의 수축과정을 나타낸다. 섬유의 초기수축은 배향되어 있는 분자들이 Tg 이상에서 활발한 분자운동을 함으로써 이루어지는 entropic recovery에 의한 것으로 산화 및 안정화반응과는 무관하다<sup>6</sup>. 초기수축이 일어난 후, 다시 후수축이 일어나기 전에 섬유가 약간 이완되는 것은 열에 의한 분자운동이 너무 커서 하중에 의하여 재연신이 일어난 것이다.

후수축은 안정화과정 중 PAN의 pendant group인 nitrile기의 환화반응에 의한 중합과 탈수소반응에 의한 이중결합의 생성 및 산소존재하에서 분자간의 가교결합등 복합적인 이유 때문

에 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>7</sup>. 처리온도가 260°C이면 초기수축후의 연신율이 크며 후수축 속도도 대단히 빠르지만 약30분이 지나면 길이 방향의 후수축은 일어나지 않는다. 240°C에서의 처리결과는 연신율이 260°C에서보다 작을 뿐만 아니라 후수축 속도도 떨어지지만 후수축률은 260°C에서 보다 크다. 220°C에서 처리하면 연신율 및 후수축 속도가 앞의 경우보다 떨어지고 있다. 처리온도가 낮아짐에 따라 연신율이 작아지는 것은 온도에 따른 분자운동의 크기변화 때문이며 후수축 속도가 떨어지는 것으로부터 반응이 온도와 직접적인 관계를 가지는 것을 알 수 있다.

PAN-C를 공기중에서 열처리하면 Fig. 2에서 보는 것과 같이 Fig. 1의 경향과 흡사하다. 초기수축이 작다는 것은 온도의 상승에 따른 분자운동의 변화가 주어진 조건하에서는 작다는 것이다. nitrile기의 질소와 itaconic acid의 수소간에는 수소결합을 기대할 수가 있다. PAN-H에 비해 PAN-C는 초기수축 후의 연신율이 아주 작게 나타난다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 PAN을 공기중에서 처리하면 PAN-H에 비해 PAN-C의 발열반응은 약 50°C 낮은 온도인 280°C 근방에서 시작한다. 따라서 PAN-C

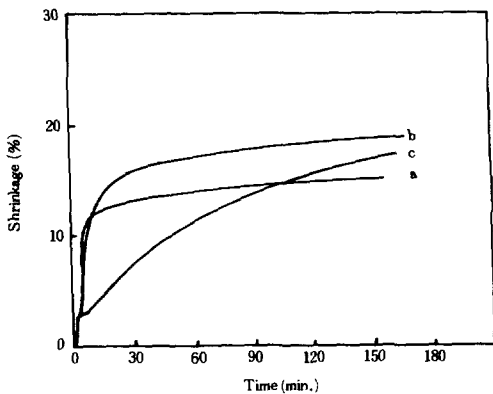


Fig. 1. Effect of reaction temperature on dimensional change of PAN-H during stabilization in air under a load of 60mg/denier a : 260°C b : 240°C c : 220°C.

에서는 분자운동이 활발히 일어나기 전에 분자 자체의 화학구조에 변화가 일어나고 있다. PAN-C의 발열반응 중에서 가장 낮은 온도에서 일어나는 반응은 pendant group인 nitrile 기의 환화중합반응으로 알려져 있다<sup>4,8,9</sup>.

일차수축 후에 일어나는 연신이 온도 상승에 의한 분자운동에 큰 영향을 받는다는 것은 Fig. 4 및 5에서 확인할 수 있다. 단위섬유당 하중을 크게 하면 entropic recovery의 영향을 줄일 수 있고 또한 분자운동이 온도상승에 따라 커질수록 높은 연신율을 나타낸다. 그러나 후수축의 초기속도는 하중에 따라 변하지 않는다. 후

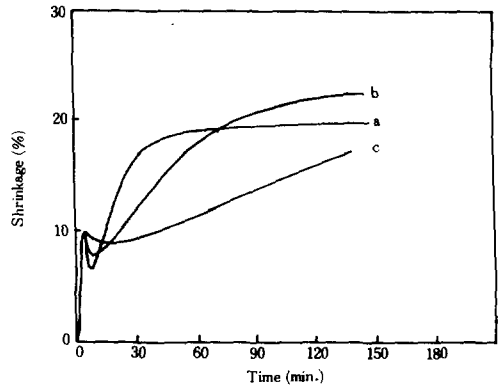


Fig. 2. Effect of reaction temperature on dimensional change of PAN-C during stabilization in air under a load of 53 mg denier. a : 260°C b : 240°C c : 220°C.

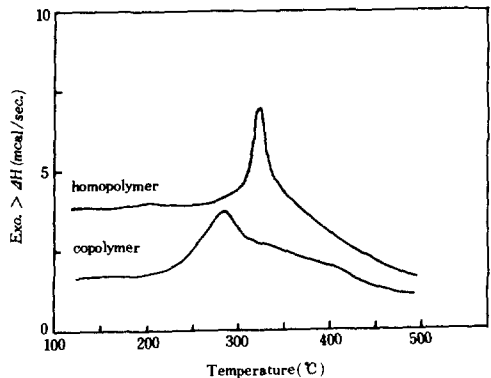
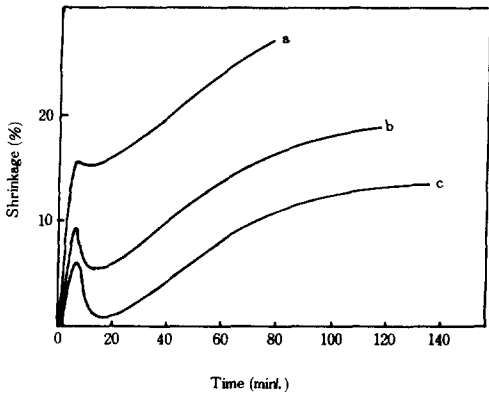
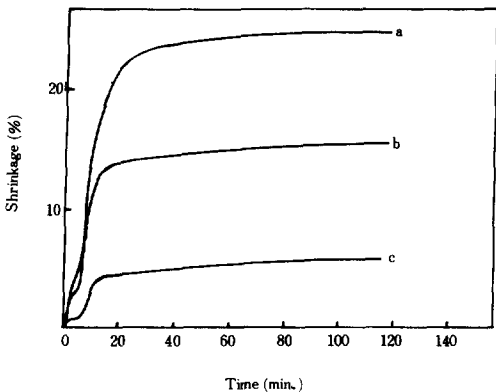


Fig. 3. DSC thermograms of PAN-H and PAN-C in air (heating rate=10°C/min).

수축의 크기는 하중이 작을수록 크며 PAN-H 나 PAN-C에서 모두 같은 경향의 결과를 나타내고 있다. 특히 PAN-C에서는 초기수축이 거의 없으며 또한 전체적인 수축률도 하중이 97.2 mg/denier이면 5%이내로 줄일 수 있다. PAN-H의 경우에는, 같은 하중에서 초기수축 후의 연신율이 거의 원상으로 돌아간다는 것은 가열하기 전의 섬유의 물리적 구조로 회복되었음



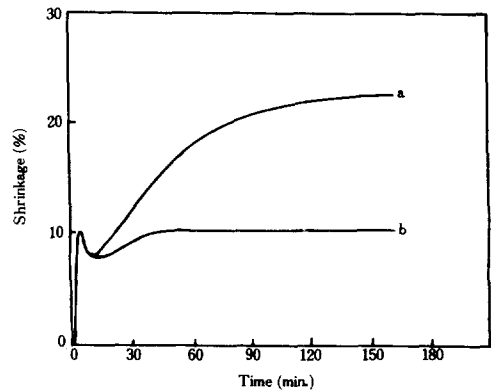
**Fig. 4.** Effect of applied load on dimensional change of PAN-H during stabilization at 240°C in air.  
 a : 27.8mg/denier    b : 69.4mg/denier  
 c : 97.2mg/denier



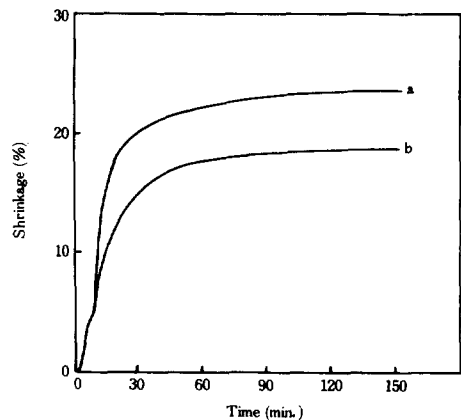
**Fig. 5.** Effect of applied load on dimensional change of PAN-C during stabilization at 240°C in air.  
 a : 31.7mg/denier    b : 70.0mg/denier  
 c : 96.6mg/denier

을 의미한다.

PAN의 열처리에서 분위기 gas가 안정화된 PAN의 화학조성에 큰 영향을 준다는 것을 Fig. 6 및 7에서 알 수 있다. PAN-H는 질소 중에서 열처리 했을 때 초기수축이 일어나고 약간의 연신이 나타났다가 원상으로 돌아온 후 160분까지의 열처리에서는 그 이상의 길이변화가 일어나지 않았다. 이 때의 섬유색깔은 황갈색으로서, 공기중에서 처리했을 때 흑색으로 되는 것



**Fig. 6.** Effect of atmospheric gases on dimensional change of PAN-H during stabilization at 240°C.  
 a : in air                    b : in nitrogen



**Fig. 7.** Effect of atmospheric gases on dimensional change of PAN-C during stabilization at 240°C.  
 a : in air                    b : in nitrogen

에 비하면 반응에 의한 분자구조의 변화에 근본적인 차이가 있음을 알 수 있다. 특히 PAN-H를 공기중에서 처리하면 질소중에서와 같은 초기수축과 연신을 나타내지만 후수축은 초기수축의 약 2 배 가까이 나타난다. 질소하에서 PAN-H의 작은 후수축은 nitrile기의 환화중합반응에 의한 것으로  $-C=N-$  공액이중결합의 형성때문에 섬유 색깔이 황갈색으로 나타난다<sup>10</sup>. 그러나 PAN-H를 공기중에서 열처리하면 환화반응 뿐 아니라, 산화 및 가교반응이 동반되고 탈수소반응까지 겹쳐져 intramolecular reaction 뿐 아니라 intermolecular reaction도 같이 일어나게 된다<sup>7</sup>. 또한 흑색을 나타내는 이유도  $-C=N-$  공액이중결합과 함께  $-C=C-$  공액이중결합이 존재하기 때문이다<sup>10</sup>.

PAN-C에서는 초기수축이 공기나 질소의 분위기에 관계없이 그 크기가 같으며 연신현상도 같다. 그리고 후수축도 크기의 차이는 있지만 초기수축 보다는 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 PAN-C에 함유된  $-COOH$ 기의 역할에 의한 것이라 생각된다<sup>8,9</sup>. 즉 초기수축이 작은 것은, PAN-H보다는 더 많은 수소결합

이 예상되고 반응이 훨씬 낮은 온도에서 일어나기 때문에 미처 연신이 일어나기 전에 분자의 운동이 약해지기 때문이다. 질소하에서도 큰 후수축을 나타내는 것은 nitrile기의 환화중합반응 외에도 분자간의 반응이 일어나고 있음을 나타낸다.

PAN의 열처리에서 일어나는 외형적 변화는 앞에서 말한 수축현상 및 색깔의 변화이외에도 밀도의 변화가 크게 나타난다. Fig. 8은 PAN-H를 220°C, 240°C 및 260°C에서 열처리 했을 때 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 밀도는 저온보다 고온에서 열처리했을 때 더 급격히 증가하였다. Fig. 1에서는 260°C에서 열처리했을 때 후수축률이 약 1 시간 후에 평형에 도달하였지만, 밀도는 계속 상승함을 알 수 있다. 따라서 섬유의 단면적은 섬유길이에 비해 열처리시간에 따라 더 오랜시간 동안 수축함을 알 수 있다<sup>11</sup>. 이와같은 결과는 섬유의 길이 방향으로 배향된 분자간에 새로운 결합이 생기면서 분자간의 거리를 좁혔기 때문이라 볼 수 있다.

Fig. 9에서도 Fig. 8과 같은 경향을 나타내었지만 밀도의 증가속도가 더 크다는 것을 알 수 있

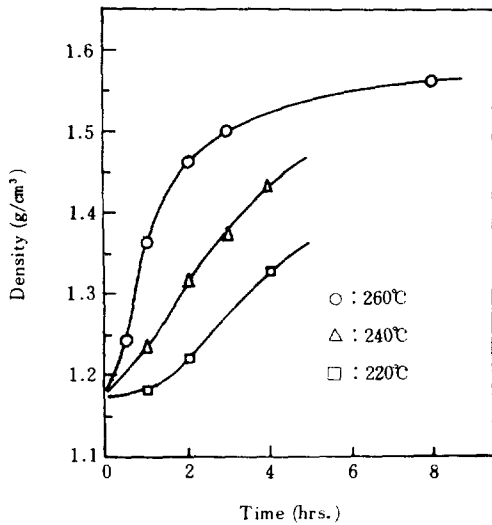


Fig. 8. Relationship between density and treatment time during stabilization of PAN-H in air.

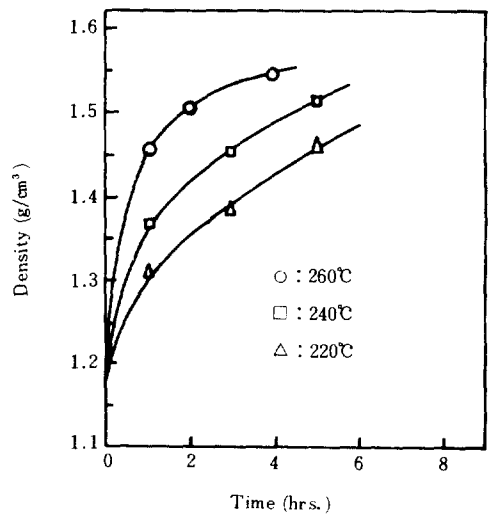


Fig. 9. Relationship between density and treatment time during stabilization of PAN-C in air.

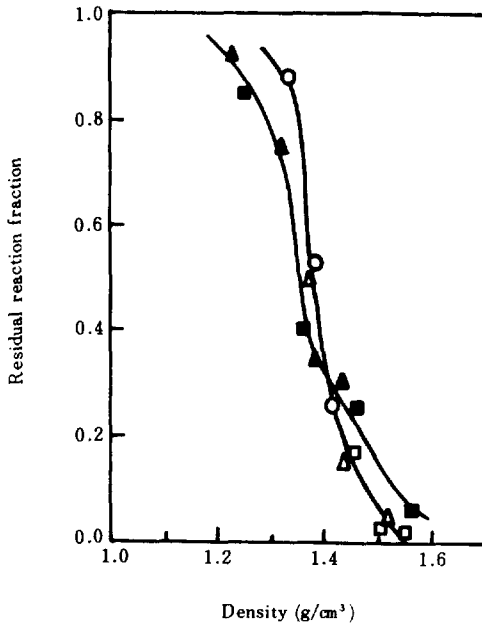


Fig. 10. Plots of residual reaction fraction vs. density of stabilized PAN.  
 PAN-H; ● : 220°C, ▲ : 240°C, ■ : 260°C  
 PAN-C; ○ : 220°C, △ : 240°C, □ : 260°C

었다. 따라서 PAN-C의 구조는 PAN-H에 비해 짧은 시간동안에 더 많은 변화가 일어남이 확인되었다.

Fig. 10은 PAN을 DSC로 공기중에서 열처리할때의 발열량과 일정온도에서 일정시간동안 열처리된 PAN이 나타내는 발열량의 비를 1에서 빼어 residual reaction fraction이라 하고 밀도와의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림에서 PAN의 종류와 관계없이 밀도가 1.3~1.4로 변하는 영역에서 급격한 발열반응이 일어나며 따라서 섬유구조에도 큰 변화가 있음을 예측할 수 있다.

#### 4. 결 론

PAN섬유를 공기중에서 일정한 하중을 가하면서 가열하면 entropic recovery에 의한 길이 방향의 일정한 수축이 생기고, 열처리온도 및

하중의 크기때마다 약간의 연신을 했다가 후수축을 한다. 초기수축 및 연신은 PAN-H가 PAN-C에 비해 훨씬 두드러지게 나타났으며 이것은 PAN-C의 경우가 PAN-H보다 훨씬 낮은 온도에서 반응이 일어나기 때문이다. 열처리할 때 가해진 하중의 크기에 따라 섬유의 길이변화에 차이가 생기며 높은 하중하에서는 낮은 하중하에서 보다 길이변화가 빨리 그리고 작게 나타난다.

PAN의 열처리에서 분위기기체의 영향은 분자구조에 따라 달라진다. PAN-H의 경우 질소하에서는 후수축이 공기하에서 보다 매우 작지만 PAN-C는 분위기기체의 영향을 크게 받지 않는다. 따라서 PAN-H의 열처리 반응은 질소하에서는 nitrile기의 환화반응이 주가 되며 PAN-C는 PAN-H와는 다른 열처리반응기구를 나타낼 수 있다.

열처리온도가 높으면 밀도의 증가속도가 빠르고 PAN-C의 경우가 PAN-H의 경우보다 그 속도가 빠른 것을 알 수 있다. 또, 밀도가 1.3~1.4g/cm<sup>3</sup> 사이에 있을 때 발열반응이 가장 두드러지고 따라서 섬유의 내부구조에도 큰 변화가 있을 것이 기대된다. PAN섬유는 또한 길이 방향의 변화가 지름방향의 변화보다 빠른 것을 알 수 있었다.

PAN의 열처리반응기구에 대한 연구가 더욱 필요하며 열처리후의 분자배열 및 화학구조가 열안정성에 미치는 영향도 반드시 검토되어야 할 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Grassie and I.C. McNeill, *J. Polym. Sci.*, **27**, 207 (1958).
2. L.H. Peebles, Jr., and J. Brandup, *Macromolecules*, **1**, 79 (1968).
3. J. Brandup and L.H. Peebles, Jr. *Macromolecules*, **1**, 64 (1968).
4. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1091 (1971).
5. J.W. Johnson, W. Potter, P.G. Rose, and G.

- Scott, *Brit. Polym. J.*, **4**, 527 (1972).
6. S.B. Warner, L.H. Peebles, and D.R. Uhlman, *J. Mat. Sci.*, **14**, 556 (1979).
  7. P.J. Goodhew, A.X. Clarke, and J.E. Bailey, *Mat. Sci. Eng.*, **17**, 3 (1975).
  8. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1503 (1971).
  9. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **8**, 157 (1972).
  10. D.J. Thorne and J.R. Marjoram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1357 (1972).
  11. J.H. Lee, D.W. Park, and C.Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 139 (1984).