

# 인산처리 유·무에 따른 레이온직물의 열수축과 열안정성에 미치는 안정화 공정 조건의 영향

조 동 환<sup>†</sup> · 이 종 문\* · 박 종 규\*\*

## Effect of Stabilization Processing Conditions on the Thermal Shrinkage and the Thermal Stability of Rayon Fabrics Untreated and Surface-Treated with Phosphoric Acid

Donghwan Cho<sup>†</sup>, Jongmoon Lee\*, and Jong Kyoo Park\*\*

### 요 약

본 연구에서는 레이온직물에 대하여 승온속도, 안정화온도, 분위기가스, 화학적 표면처리 등 여러 가지 조건에서 안정화공정을 행한 후, 직물의 열수축과 열안정성, 그리고 미세구조에 미치는 공정 조건의 영향을 조사하였다. 레이온직물의 열수축과 중량변화에 인산처리 유무와 승온속도가 가장 중요한 영향을 미쳤다. 특히, 인산처리를 한 경우가 하지 않은 경우보다 레이온직물의 두께변화는 약 80%, 길이변화는 약 20%, 그리고 중량변화는 약 26%가 줄어드는 열수축 억제 효과를 보여주었다. 안정화 된 레이온직물의 열안정성에는 안정화온도와 인산처리 그리고 분위기가스와 승온속도 등 주어진 안정화공정 조건 모두가 영향을 주었다. 또한 안정화섬유의 표면 상태 및 섬유직경 변화도 공정 전에 행한 인산처리의 유무에 의존하였다.

### ABSTRACT

We investigated the effect of stabilization processing parameters on the thermal shrinkage, thermal stability and microstructure of rayon fabrics stabilized under various conditions such as heating rate, stabilization temperature, atmosphere gas, and chemical treatment. The presence and absence of phosphoric acid treatment and the heating rate have most importantly influenced the thermal shrinkage and the weight change of rayon fabrics. Especially, the phosphoric acid treatment decreases the reduction of thickness, length, and weight of

- 
- 2004년 ??월 ??일 접수(received), 2004년 ??월 ??일 채택(accepted)
  - 금오공과대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea)
  - \*㈜DACC (R&D Center, DACC Co., Changwon 641-120, Korea)
  - \*\*국방과학연구소 복합재료연구실(Composite Lab., Agency for Defense Development, P. O. Box 35-4, Daejeon, Korea)

<sup>†</sup> 주저자(Corresponding author): e-mail: dcho@knut.kumoh.ac.kr

the fabrics by about 80%, 20%, and 26%, respectively, in comparison with the untreated counterparts, showing the protective effectiveness of the thermal shrinkage involved. The thermal stability of stabilized rayon fabrics is also affected by all the processing conditions used: stabilization temperature, phosphoric acid treatment, atmosphere gas, and heating rate. In addition, the surface and diameter of the stabilized fiber significantly depend on the treatment of phosphoric acid prior to stabilization process.

**KEYWORDS: RAYON FABRICS, STABILIZATION PROCESS, PHOSPHORIC ACID TREATMENT, THERMAL SHRINKAGE AND STABILITY**

## 1. 서 론

최근 이십여 년 동안 항공우주 및 민수 분야는 물론 국방소재 분야에서 첨단 복합재료로서 탄소 섬유(탄소섬유)의 중요성은 매우 강조되어 왔다. 일반적으로 탄소섬유(carbon fiber)는 레이온(rayon), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 그리고 피치(pitch) 세 종류의 프리커서(precursor)로부터 제조될 수 있다.<sup>[1,2]</sup> 1950년대에 가장 먼저 등장하여 상업화 된 제1세대 탄소섬유인 레이온계 탄소섬유는 1970년대 들어와 PAN계 탄소섬유가 등장하기 전까지 우주산업용 소재로서 특히 페놀수지 같은 고분자 매트릭스 복합재료의 개발에 매우 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나, 일반적으로 레이온계 탄소섬유는 PAN계에 비하여 기계적 물성이 떨어지고, 탄소수율이 낮으며, 비싼 흑연화과정 때문에 시장 경쟁력이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 레이온계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유와 비교할 때 저밀도, 고순도, 낮은 열전도도, 우수한 페놀수지와와의 계면접착력, 높은 중간전단강도, 그리고 높은 신장률 등의 장점 때문에 지금까지도 우주항공 및 국방소재 분야에서 내열 및 내삭마 복합재료의 보강재로 사용되고 있다.<sup>[3]</sup>

레이온섬유는 세 공정 단계 즉, 안정화공정(stabilization), 탄화공정(carbonization), 그리고 2,500°C 이상에서 장력 하에 행하는 흑연화공정(graphitization)을 거쳐 고강도 고탄성 탄소섬유로 전환될 수 있다.<sup>[4]</sup> 각 공정에 주어진 열처리온도는 최종 탄소섬유의 물성에 크게 영향을 미칠 수 있으며, 그 온도 범위는 레이온 프리커서 제조사 및 탄소섬유 등급과 사용 목적에 따라 다를 수 있다. 안정화공정은 PAN계 또는 pitch계 등 모든 프리커서 섬유에 대하여 공통적으로 행하는 열처리 단계이다. 특히 레이온계 탄소섬유

의 경우 안정화공정은 가장 중요하며, 생산 공정 중 가장 많은 시간이 소요되기도 하는 단계이다. 일반적으로 이 공정 중에 중요한 화학적, 물리적 변화가 급격하게 발생되므로 약 500°C 이전까지 느린 승온속도로 열처리를 한다. 이 공정은 출발 섬유가 탄화 조건에서 보다 높은 열처리온도에 노출되어도 섬유가 안정한 화학구조를 유지하도록 하는데 반드시 필요한 과정이다. 안정화 공정은 비교적 500°C 이하의 열처리온도 영역에서 행하여지며, 주요 열분해는 약 70~90%의 중량감소가 동반되는 210~320°C 사이에서 발생한다.<sup>[5,6]</sup> 이 공정 중에는 매우 심각한 중량감소, 섬유 또는 직물의 치수변화를 동반한 열수축 및 섬유밀도 같은 물리적 변화와 함께 화학구조의 변화도 두드러지게 발생한다.<sup>[7-10]</sup> 또 그 변화 정도는 출발 섬유의 선택, 난연제 그리고/또는 반응 촉매를 이용한 화학적 전처리, 열처리 사이클 및 가스분위기 등에 크게 의존한다.<sup>[11]</sup>

따라서, 본 연구에서는 일반적으로 난연 기능을 지니고 있는 것으로 알려져 있는 인산을 섬유표면에 처리를 한 것과 하지 않은 레이온직물을 여러 가지 공정 조건에서 안정화공정을 행한 후 얻어지는 직물에 대한 열수축과 열안정성을 비교 분석하였다. 안정화공정 조건 변수로는 승온속도, 안정화온도, 인산 처리 유·무 그리고 분위기 가스를 적용하였다.

## 2. 실 험

본 연구에서는 Acordis사(네덜란드)에서 제조된 레이온 프리커서 섬유를 이용하여 8매 주자직(8 harness satin) woven fabric 형태로 직조된 레이온직물을 사용하였다.

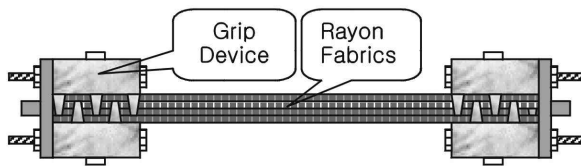


Figure 1. A schematic illustration of rayon fabrics and the gripping device placed in the furnace during stabilization process.

## 2.1. 안정화공정(Stabilization Process)

Figure 1에서 보여 주는 바와 같이, 자체 고안하여 스테인레스 합금강 재질로 만든 그립(grip) 치구를 사용하여 8 ply의 레이온직물의 양 끝이 단단하게 고정될 수 있도록 장착한 후, mullite 재질로 이루어진 튜브형 Siliconit 열처리로(heat-treatment furnace) 내에 위치하여 여러 가지 공정 조건들을 변화시키면서 안정화공정을 행하였다. 공정 조건으로는 안정화온도, 승온속도, 화학전처리, 그리고 분위기가스들이 사용되었다. 그립 치구에 의해 단단히 고정된 상태의 직물을 열처리로에 넣기 전에 로의 heating zone (150 mm)에 위치할 레이온직물의 길이방향 중심으로 부터 좌우 65 mm가 되는 곳에 안정화공정 후 인식이 가능하도록 표시를 하였다. 안정화공정이 종료된 후에는 표시한 부분 안쪽으로부터 직물을 발췌하여 각 분석에 사용하였다. 레이온직물의 치수는 길이가 약 130 mm 그리고 너비가 약 50 mm이었다. 안정화공정에서 안정화온도를 거친 직물은 자연냉각 되었다. 화학전처리 유무의 영향을 비교하기 위하여 4 vol%의 인산용액(Aldrich Chemical Co.)으로 안정화공정 전에 직물의 표면을 코팅 처리하였다. 또한, 분위기가스의 영향을 조사하기 위하여 공기와 질소분위기에서 각각 안정화공정을 수행하였으며, 불활성 가스 순도의 영향을 비교하기 위하여 99.999%의 고순도 질소와 99.9% 순도의 질소를 사용하였다.

## 2.2. 분석

각 안정화공정을 행하기 전과 후에 대한 레이온직물의 치수 및 중량변화를 측정하였다. 안정화공정 전에 즉, 열처리로에 레이온직물을 넣기 전에 미리 인식이 가능하도록 표시해 두었던 두 위치 사이(길이 130 mm, 너비 50 mm, 두께 0.77 mm)의 치수를 기준으로 길이변화와 너비

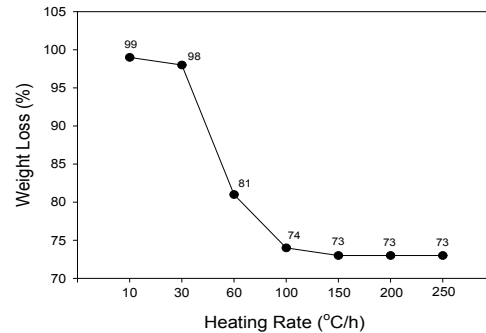


Figure 2. Effect of heating rate on the weight loss change of rayon fabrics without phosphoric acid treatment during stabilization process at 400°C in air.

변화를 버니어캘리퍼스를 사용하여 측정하였고, 두께변화는 마이크로미터로 측정하여 열처리 전과 후의 열수축 정도를 조사하였다. 중량변화는 소수점 4째 자리까지 측정 가능한 화학분석 저울을 사용하였다.

여러 안정화공정 조건에서 얻어진 레이온직물의 열안정성을 조사하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis: TGA-951, Du Pont)를 사용하였다. 질소분위기 하에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였고, 질소가스의 주입속도는 약 50 cc/min이었다. 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-5900)을 사용하여 인산 처리 전과 후의 레이온직물의 섬유표면 상태의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열수축에 미치는 안정화공정 조건의 영향

Figure 2부터 Figure 6까지는 레이온 프리커서 직물에 대하여 여러 안정화공정을 수행한 후 얻은 직물의 열수축 및 공정 중 로 내부에서 발생한 중량변화에 미치는 공정 조건의 영향을 조사한 결과이다. Figure 2는 그립 치구를 사용하지 않고 레이온직물을 흑연판 위에 자유롭게 놓여져 있는 상태로 열처리로 내부에 넣은 후 공기분위기에서 400°C까지 안정화공정을 행하였을 때 발생한 직물의 중량변화에 미치는 승온속도의 영향을 보여준다. 100°C/h 이하의 승온속도에서 중

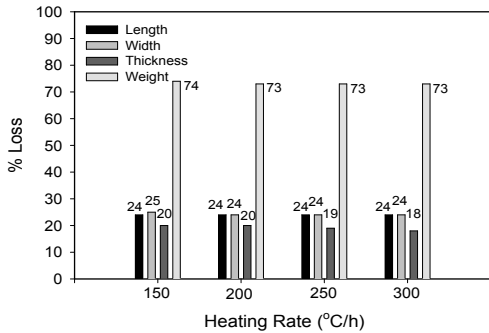


Figure 3. Effect of heating rate on the dimensional change and weight loss of rayon fabrics without phosphoric acid treatment during stabilization process at 400°C in air.

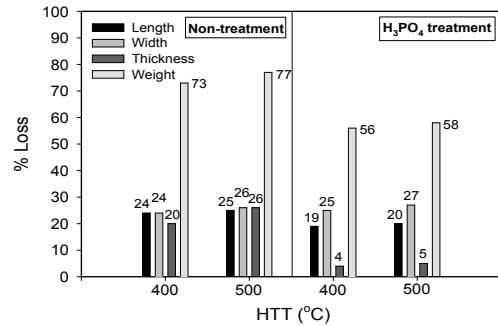


Figure 5. Effect of stabilization temperature on the dimensional change and weight loss of rayon fabrics without and with phosphoric acid treatment during stabilization process with 200°C/h in air.

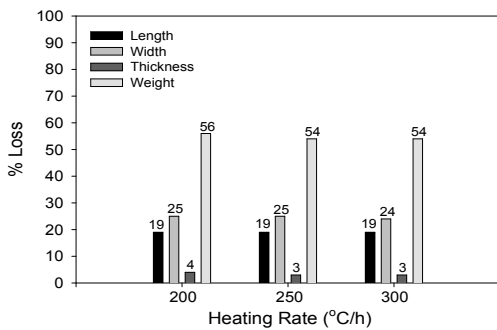


Figure 4. Effect of heating rate on the dimensional change and weight loss of rayon fabrics with phosphoric acid treatment during stabilization process at 400°C in air.

량감소가 크게 나타났고, 30°C/h 이하에서는 직물의 형태를 알아볼 수 없을 정도로 직물의 대부분이 소실되어 거의 재(ash) 상태로 존재하였다. 60°C/h에서는 각각의 ply 마다 수축 정도가 크게 차이가 나며, brittle하고 주름 또는 웨이브 상태로 얻어졌다. 아울러, 100°C/h와 150°C/h에서 중량변화 차이는 거의 없었다. 직물의 외관 상태는 60°C/h에 비해 수축과 주름 정도가 상대적으로 크지 않았으나 brittle 되기 쉬운 상태를 나타내었다. 안정화된 레이온직물은 200°C/h 이상의 승온속도에서 비교적 양호한 상태로 얻어졌으나, 150°C/h 이하의 승온속도에서 얻어진 직물은 취성이 있고 직물에 주름 또는 웨이브가 생기는 등 불균일한 상태를 보여주었다. 사전 실험으로

부터 인산처리를 한 경우와 하지 않은 경우 양호한 안정화직물을 얻을 수 있는 적절한 승온속도는 200°C/h 이상인 것으로 조사되었다.

Figure 3은 공기분위기에서 400°C까지 열처리 하였을 때 직물의 치수 및 중량변화에 미치는 승온속도의 영향을 보여준다. 승온속도는 두께변화에만 다소 적은 영향을 미칠 뿐, 그 외에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다. 승온속도가 빠를수록 두께감소는 줄어드는 결과를 보여주었다.

Figure 4는 4 vol%의 인산용액에 레이온 프리커서 직물을 1시간 가량 함침시켜 화학전처리를 행한 후 건조오븐에서 수분을 제거한 후 그림 치구에 장착하여 공기분위기에서 400°C까지 안정화공정을 행한 후 발생한 직물의 열수축과 중량 손실에 미치는 승온속도의 영향을 보여준다. 결과는 승온속도의 변화가 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 보여주었다. 그러나 인산처리를 한 직물의 중량감소는 약 54~56%이었으며, 이를 인산처리를 하지 않은 상태인 Figure 3의 결과와 비교할 때, 직물의 중량감소를 약 26% 정도 줄이는 효과를 나타내었다. 또한 길이수축은 약 20%, 두께수축은 약 80% 가량이 줄어들었다. 너비변화는 거의 차이가 없었다. 이 결과는 화학전처리의 영향을 나타내는 것으로, 안정화공정 후의 레이온직물의 수득률 측면에서 인산처리를 한 경우가 크게 유리한 것으로 조사되었다.

Figure 5는 인산으로 전처리를 한 경우와 하지 않은 레이온직물에 대하여 공기분위기에서

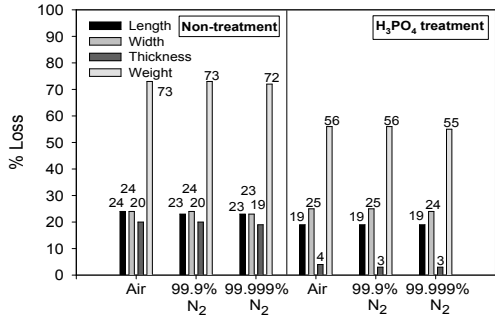


Figure 6. Effect of atmosphere gas and purity on the dimensional change and weight loss of rayon fabrics during stabilization process with 200 °C/h at 400 °C.

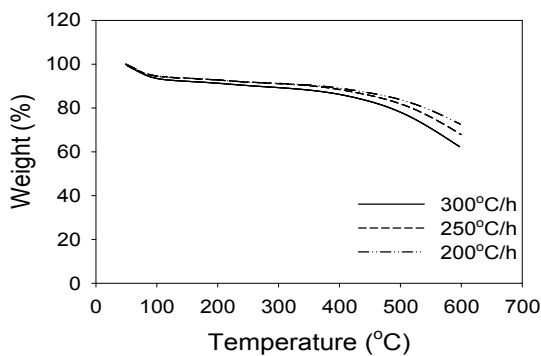
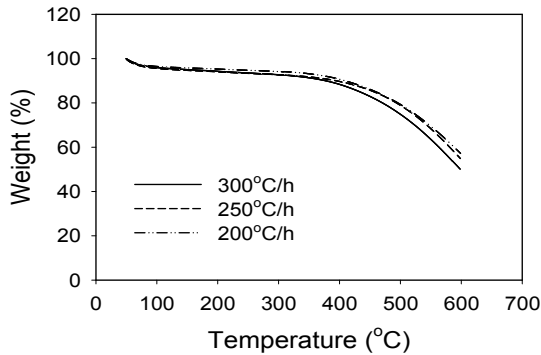


Figure 7. Effect of heating rate on the thermal stability of untreated (top) and phosphoric acid treated (bottom) rayon fabrics stabilized at 400 °C in air.

200 °C/h의 승온속도로 열처리하였을 때 안정화 온도의 영향을 보여준다. 안정화온도가 500 °C 인

경우에 열수축과 중량감소는 400 °C에 비해 다소 크게 나타났으며, 인산처리를 하지 않은 경우에는 안정화온도가 높은 경우에 두께 감소율이 약 6% 정도 증가하였다. 중량 감소율도 약 4% 정도 증가하였다. 이 변화 정도는 인산처리를 한 경우보다 더 큰 것으로 나타나 인산처리를 한 경우에는 하지 않은 경우에 비해 안정화온도의 영향이 크지 않은 것으로 조사되었다. 아울러, Figure 3과 4에서와 유사하게, 열수축 및 중량감소도 크게 작아짐을 보여주었다.

Figure 6은 레이온직물을 400 °C까지 200 °C/h의 승온속도로 안정화공정을 행하였을 때 직물의 열수축 및 중량변화에 미치는 분위기가스의 영향을 인산처리 유·무 영향과 함께 보여준다. 인산처리 유무에 관계없이 고순도 질소분위기에서 열수축 및 중량감소가 다소 적은 것으로 조사되었다. 그러나 효율성, 가스비용 및 공정의 용이성 등을 종합적으로 고려할 때 질소가스의 사용보다는 공기의 사용이 바람직할 것으로 사료되었다. 또한, 이 결과는 인산처리 유·무의 영향이 공정 가스의 종류보다 더욱 크다는 것을 보여준다. 그리고 인산처리를 한 경우가 하지 않은 경우와 비교하여 직물의 길이와 두께 그리고 중량감소가 상대적으로 작게 나타났다.

### 3.2. 열안정성에 미치는 안정화 공정 조건의 영향

Figure 7부터 Figure 9까지는 여러 조건에서 안정화공정을 거쳐 제조한 레이온직물의 열안정성에 미치는 공정 조건의 영향을 TGA를 사용하여 조사한 결과이다. Figure 7은 공기분위기에서 400 °C까지 안정화시켰을 때 인산처리를 하지 않은 레이온직물과 한 것의 열안정성에 미치는 승온속도의 영향을 나타낸다. 결과는 인산처리를 한 것이 하지 않은 것보다 열안정성이 더 높았으며, 승온속도가 느릴수록 열안정성이 다소 증가하였다. 이는 안정화공정의 최종 열처리온도가 400 °C이기 때문에 직물의 열안정성에 기여하는 방향족 구조가 발달하기 시작하는 400 °C 이후의 열처리온도에 미치지 못하여 승온속도가 빠를수록 방향족 구조의 발달 정도가 300 °C 부근에서 활발히 진행되는 탈수소화 반응과 사슬절단을 동반하는 열분해 정도보다 작기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 승온속도가 빠를수록 안정화 후에도 후속 반응이 가능한 성분이 더욱 많이 존재하고

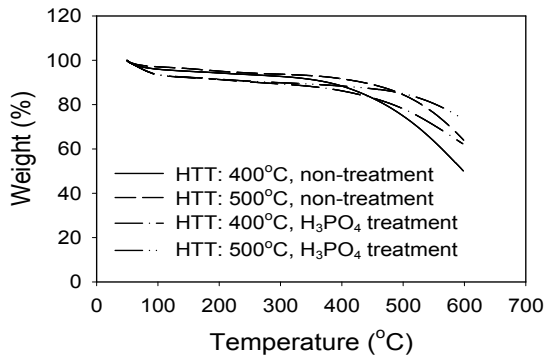


Figure 8. Effect of stabilization temperature and phosphoric acid treatment on the thermal stability of rayon fabrics stabilized with 200°C/h in air.

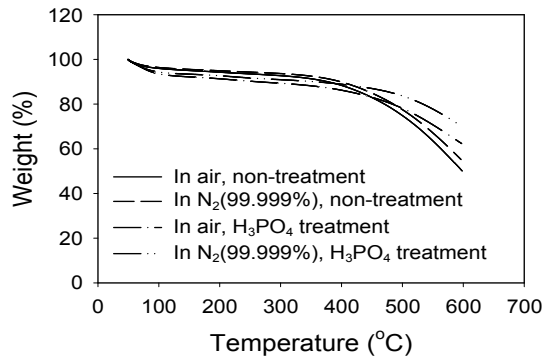


Figure 9. Effect of atmosphere gas and phosphoric acid treatment on the thermal stability of rayon fabrics stabilized with 200°C/h in air.

있으며, 이는 열중량분석 실험 중 중량감소가 추가로 발생하게 하는 원인이 된다. 따라서 승온속도가 빠를수록 안정화된 레이온직물의 열안정성이 다소 감소한 것으로 판단된다.

Figure 8은 공기분위기에서 200°C/h의 승온속도로 열처리하여 얻어진 안정화 레이온직물의 열안정성에 미치는 안정화온도와 인산처리 유무의 영향을 보여준다. 결과는 인산처리 유무에 관계없이 안정화온도가 높을수록 열안정성이 증가하였다. 인산처리를 한 직물은 처리를 하지 않은 직물보다 초기 중량감소가 다소 크게 관찰되었다. 이것은 약 4.0 vol%의 인산으로 처리된 레이온직물은 안정화공정을 거친 후에 측정된 열안정

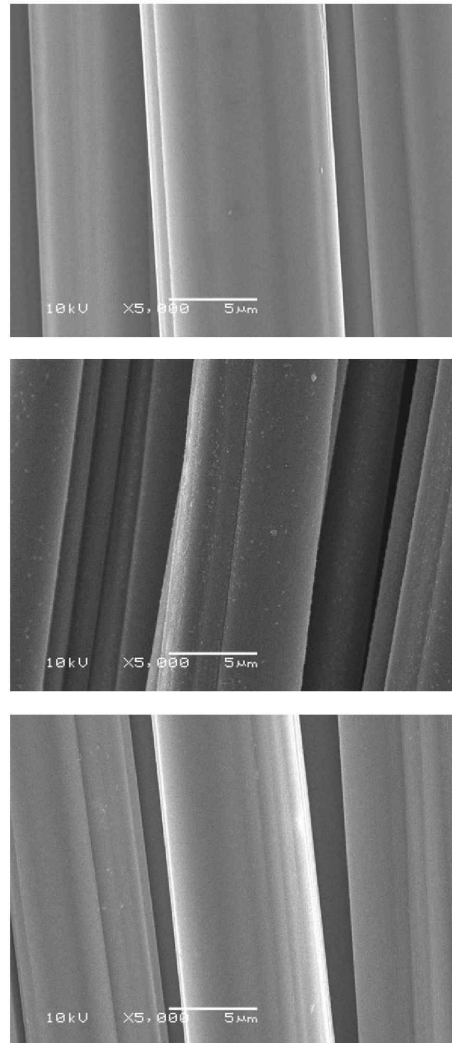


Figure 10. Scanning electron micrographs showing fiber surfaces of 'as-received' (top) and rayon fabrics stabilized at 400°C in air without (middle) and with (bottom) phosphoric acid treatment.

성 결과에도 영향을 미친다는 것을 보여준다. 인산처리 효과는 약 400°C~500°C 사이에서 나타나기 시작하는 것으로 조사되었다. 대략 450°C 이전에서는 인산처리를 하지 않은 경우의 열안정성이 다소 높았으나, 이후의 온도영역에서는 인산처리를 한 경우에서 열안정성이 증가하였다. 일반적으로 적절한 함량의 인산 코팅처리는 유기섬유나 탄소섬유의 열안정성과 내열 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>[12]</sup> 이상의 결과로부터 인산처리를 한 경우가 하지 않은 경우보다 동일한 안정화공정 조건을 거친 후 500°C 이후의 열안정성 향상에 도움이 되는 것으로 조사되었다.

Figure 9는 200°C/h의 승온속도로 400°C까지 열처리하였을 때 분위기가스의 영향과 인산처리 유무의 영향을 함께 보여준다. 결과는 고순도 질소분위기에서 열처리한 경우 레이온직물의 열안정성이 더 높은 것으로 조사되었다. 또한 Figure 8의 결과와 유사하게 대략 450°C 이전에서는 인산처리를 하지 않은 경우 열안정성이 다소 높았으나, 이후의 온도영역에서는 인산처리를 한 경우의 열안정성이 증가하였다. 대략 400°C 이전의 온도영역에서는 분위기가스의 영향이 두드러지게 나타나지 않았고, 그 이후의 온도영역에서는 인산처리를 한 것이 다소 높게 나타났다. 인산처리를 하지 않은 경우에 그 영향이 크지 않은 것으로 조사되었다.

Figure 10에서 보여 주는 바와 같이, ‘as-received’ 레이온 프리커서 섬유 필라멘트의 평균직경은 대략 10  $\mu\text{m}$  정도인 것으로 확인되었다. PAN계 섬유와 달리, 레이온섬유는 불규칙한 단면 형상을 가지고 있기 때문에 필라멘트의 직경을 정확하게 측정하기는 까다롭다. 레이온섬유의 평균직경의 변화는 여러 안정화공정 조건 중에서 안정화온도가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 안정화공정을 거친 시편들의 SEM 사진 결과에서 섬유의 평균직경은 섬유단면의 형상에 따라 약 6~8  $\mu\text{m}$ 로 안정화공정을 수행하기 전 레이온 프리커서 섬유의 평균직경에 비해 약 20~40% 정도 감소하였다. Figure 10의 중간 사진은 인산처리를 하지 않고 공기분위기 하에서 200°C/h의 승온속도로 400°C까지 안정화공정을 수행한 후 얻어진 섬유의 표면을 보여준다. 아래 사진은 안정화공정 전에 미리 인산처리를 한 후 동일한 승온속도에서 400°C까지 안정화공정을 행하여 얻은 섬유의 표면을 보여준다. 인산처리를 한 경우의 섬유직경이 처리를 하지 않은 것보다 다소 큰 것으로 관찰되었다. 또한 인산처리를 한 경우 분위기가스에 관계없이 좋은 표면 상태를 보여 주는 섬유직물이 얻어졌다. 이는 섬유표면에 코팅된 인산의 존재가 휘발물질의 응집현상을 억제하거나 산화반응을 억제하는 것으로 판단된다. 따라서, 깨끗한 표면 상태의 안정화섬유를 얻기 위해서는 레이온직물에 인산처리를 한 상태에서 안정화공정을 행하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 레이온직물에 대하여 승온속도, 안정화온도, 분위기가스, 화학적 표면처리 등 여러 가지 조건에서 안정화공정을 행한 후, 직물의 열수축과 열안정성, 그리고 미세구조에 미치는 공정조건의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열수축 특성: 레이온직물의 열수축과 중량변화에는 화학전처리 즉, 인산처리 유무와 승온속도가 가장 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 특히, 화학전처리를 한 경우가 하지 않은 경우보다 직물의 두께변화는 약 80%, 길이변화는 약 20%, 그리고 중량변화는 약 26%가 줄어드는 열수축 억제 효과를 보여주었다. 적용되었던 공정조건 중에서 200°C/h 이하의 승온속도와 산소분위기는 상대적으로 양호한 외관상태의 직물을 얻기에 적절하지 않았다.
2. 열안정성: 안정화된 레이온직물의 열안정성에는 안정화온도와 화학전처리 그리고 분위기가스와 승온속도 등 주어진 안정화공정 조건 모두가 영향을 주는 것으로 조사되었다. 안정화온도가 높을수록 그리고 승온속도가 빠를수록 안정화 섬유직물의 열안정성은 다소 향상되었다. 또한 고순도 질소분위기와 인산처리를 한 경우에도 열안정성은 향상되었다.
3. 미세구조: 안정화섬유의 표면 상태에는 인산처리의 유무가 중요한 영향을 주었다. 섬유의 평균직경은 최종 안정화온도에 의존하였다. 좋은 표면 상태의 안정화 레이온직물을 얻기 위해서는 화학전처리를 하지 않은 경우에는 공기분위기에서 열처리공정을 행하는 것이 유리하며, 화학전처리를 한 경우에는 분위기가스에 관계없이 안정화 후 비교적 깨끗한 표면 상태의 레이온직물을 얻을 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. A. A. Konkin, "Production of cellulose based carbon fibrous materials" in "Handbook of Composites: Strong Fibres", Eds. W. Watt and B. V. Berov, Elsevier, Vol. 1, (1985) Chapter 8.
2. L. H. Peebles, "Carbon Fibers: Formation,

- Structure, and Properties”, CRC Press (1995) Chapter 2.
3. O. P. Bahl, Z. Shen, J. G. Lavin, and R. A. Ross, “Manufacture of carbon fibers”, in “Carbon Fibers”, Third Ed. Eds. J.-B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and S. Rebouillat, Marcel Dekker (1998), 1.
  4. R. Bacon, “Carbon fibers from rayon precursors”, in “Chemistry and Physics of Carbon”, Eds. P. L. Walkers, Jr. and P. A. Thrower, Marcel Dekker, Vol. 9, (1973), 1.
  5. M. M. Tang and R. Bacon, “Carbonization of cellulose fibers-I: Low temperature pyrolysis”, *Carbon*, **2**, 211 (1964).
  6. R. Bacon and M. M. Tang, “Carbonization of cellulose fibers-II: Physical property study”, *Carbon*, **2**, 221 (1964).
  7. R. Bacon and A. F. Silvaggi, “Electron microscope study of the microstructure of carbon and graphite fibers from a rayon precursor”, *Carbon*, **9**, 321 (1971).
  8. K. Kumar, R. Kothari, and J. N. Bohra, “Effect of reactive atmosphere and maximum heat treatment temperature on char characteristics of pyrolyzed rayon cloth”, *Carbon*, **5**, 703 (1997).
  9. H. Plaisantin, R. Railler, A. Guette, G. Daude, M. Petraud, B. Barbe, M. Birot, J. P. Pillot, and P. Orly, “Conversion of cellulosic fibres into carbon fibres: a study of the mechanical properties and correlation with chemical structure”, *Comp. Sci. Tech*, **61**, 2063 (2001).
  10. B. F. Jones and R. G. Duncan, “The effect of fibre diameter on the mechanical properties of graphite fibres manufactured from polyacrylonitrile and rayon”, *J. Mater. Sci.*, **6**, 289 (1971).
  11. I. N. Ermolenko, I. P. Lyublner, and N. V. Gulko, Chemically Modified Carbon Fibers, VCH Publishers, Weinheim (1990) Chapter 4.
  12. D. Cho, Protective behavior of thermal oxidation in oxidized PAN fibers coated with phosphoric acid, *Carbon*, **34(9)**, 1151 (1996).