

## 레이온직물의 안정화에 관한 연구: 3. 저온 장시간 등온 안정화 및 화학전처리 영향

조채욱<sup>1</sup> · 조동환<sup>1†</sup> · 박종규<sup>2</sup> · 이재열<sup>2</sup>

<sup>1</sup>금오공과대학교 고분자공학과, <sup>2</sup>국방과학연구소 복합재료연구팀  
(2009년 11월 26일 접수, 2010년 1월 30일 수정, 2010년 1월 30일 채택)

## Studies on the Stabilization of Rayon Fabrics: 3. Effects of Long-Term Isothermal Stabilization at Low Temperatures and Chemical Pre-treatment

Chae Wook Cho<sup>1</sup>, Donghwan Cho<sup>1†</sup>, Jong Kyo Park<sup>2</sup>, and Jae Yeol Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

<sup>2</sup>Composite Research Team, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 26, 2009; Revised January 30, 2010; Accepted January 30, 2010)

요 약: 본 연구에서는 레이온직물에 대하여 180°C 및 200°C의 비교적 낮은 온도영역에서 장시간 동안 등온 안정화공정을 수행하였다. 등온 안정화공정 전과 후의 변화된 레이온직물의 중량감소율, 치수변화율, X-선 회절, 그리고 전자현미경을 사용하여 섬유 형태를 관찰한 결과, 레이온 프리커서 섬유의 화학적, 물리적 변화는 200°C 이하의 안정화온도에서도 지속적이면서 서서히 진행되는 것으로 확인되었다. 그리고 안정화공정 전에 사용한 네 종류의 화학전처리제는 레이온직물의 특성변화에 서로 다른 영향을 주는 것으로 조사되었다. 결과적으로, 주어진 안정화 조건하에서 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>는 레이온직물의 안정화 반응을 촉진시키는 역할을 하는 반면, NH<sub>4</sub>Cl과 ZnCl<sub>2</sub>는 안정화 반응을 더디게 하거나 지연시키는 역할을 하는 것으로 판단되었다. 또한 350°C에서 행한 2차 안정화에서는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>가 상대적으로 가장 낮은 직물의 중량감소율을 보여주었으며, 난연 기능을 가지고 있는 인산이 2차 안정화 단계에서도 후속 반응을 다소 더디게 하는데 기여한 것으로 사료되었다.

**Abstract:** In the present study, isothermal stabilization processes for rayon fabrics were performed at two relatively low temperatures 180°C and 200°C for a long period of time. The results of weight loss, dimensional shrinkage, X-ray diffraction and scanning electron microscopic observations studied with the rayon fabrics before and after the isothermal stabilization indicated that the chemical and physical changes of rayon precursor fibers proceeded continuously and slowly at the stabilization temperature below 200°C. And the pre-treatment with four different chemical compounds done prior to stabilization process influenced differently the characteristics of rayon fabrics. As a result, it was noticed that under the given stabilization conditions, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> played a role in catalyzing the stabilization reaction of rayon fabric whereas NH<sub>4</sub>Cl and ZnCl<sub>2</sub> played a role in delaying or retarding the reaction. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> showed the lowest percent weight loss of the fabric in the second stabilization conducted at 350°C. It was considered that phosphoric acid, which has a function of flame retardant, contributed to retarding somewhat the subsequent reaction even in the second stabilization step.

**Keywords:** rayon fabrics, isothermal stabilization process, chemical pre-treatment, weight loss, dimensional shrinkage

<sup>†</sup>Corresponding author: Donghwan Cho (dcho@kumoh.ac.kr)

## 1. 서 론

레이온섬유(rayon fiber)는 탄소섬유 제조를 위한 프리커서(precursor) 섬유 중 1950년대에 가장 먼저 개발되어 현재까지도 특수 항공우주소재, 국방소재 및 산업용 소재로 이용되고 있다. 레이온섬유는 일련의 안정화공정(stabilization process)과 탄화공정(carbonization process)을 통해 화학적, 물리적, 기계적, 그리고 미세구조적으로 크게 변화되면서 탄소섬유로 전환될 수 있다[1]. 안정화공정은 화학적 측면뿐만 아니라 물성적 측면에서 프리커서섬유에 안정성을 부여해주며, 후속 탄화공정에서 성공적인 섬유의 탄소화를 위한 전단계로서 가장 중요하게 여겨지고 있다. 특히 셀룰로오스계 섬유에서는 안정화공정 동안 화학조성 및 구조적 변화뿐만 아니라 섬유의 중량감소를 동반한 열수축이 매우 크게 일어나므로 레이온섬유에서 안정화공정의 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않다[2-5].

일반적으로 레이온섬유의 안정화는 200~300°C 영역에서 주로 행해지며, 이때 안정화공정을 마친 섬유 또는 직물의 상태와 특성은 안정화온도, 승온속도, 화학전처리, 반응분위기 등 여러 공정조건에 따라 크게 다를 수 있다[1]. 또한 300°C 이상의 비교적 높은 온도에서 짧은 시간, 즉 빠른 공정으로 안정화를 행하거나[6], 200°C 이하의 온도에서 긴 시간 동안의 안정화공정을 통하여 보다 최적화된 안정화 레이온섬유를 얻을 수 있다.

셀룰로오스는 열에 의해 영향을 받기 쉬운 히드록실(hydroxyl) 그룹과 반복단위(repeating unit) 사이에 아세탈(acetal) 결합을 포함하고 있는 헤테로고리(heterocyclic) 구조를 가진 고분자이다. 그러므로 레이온을 포함한 셀룰로오스는 일반적으로 좁은 온도범위에서 열분해가 매우 크게 발생한다는 특징이 있다. 이러한 거동은 온도변화에 대한 셀룰로오스의 중량감소 경향에 따라 세 영역으로 나누어 설명할 수 있다[6]. 첫째는 질량감소가 작은 250°C 이하 영역, 둘째는 질량감소가 가장 빠르고 크게 일어나는 250~350°C 영역, 그리고 셋째는 중량감소 속도가 크게 완화되어 상대적으로 변화가 크지 않은 350°C 이후 영역이다. 일반적으로 두 번째 영역에서 전체질량의 약 60~70%가 손실되며, 레이온섬유의 탄소함량도 초기 약 40~45%에서 60~70% 정도로 크게 증가한다[7]. 따라서 이 온도영역에서의 열처리공정을 수행할 경우 좁은 processing window 범위에서 섬유의 화학적·물리적 변화 등이 매우 빠르게 진행되므로 효과적으로 레이온섬유를 안정화시키는데 어려움이 따른다.

안정화공정은 열처리온도를 동적으로 변화시키면서 진행하거나, 또는 미리 설정된 등온조건하에서 진행할

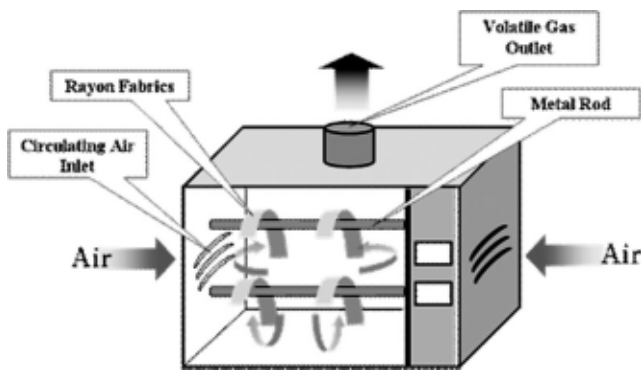
수 있으며, 이 단계에서 안정화시간은 중요한 영향을 미친다[8,9]. 물론, 등온 안정화공정(isothermal stabilization process)은 주로 레이온섬유의 열분해가 심각하게 발생하는 온도보다 낮은 조건에서 행해지며, 안정화온도가 높을수록 공정에 소요되는 시간은 짧으며, 온도가 낮을수록 소요시간은 길어진다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이, 높은 안정화온도에서 레이온섬유 또는 직물은 화학적, 물리적으로 빠르게 변화되므로 공정을 효율적으로 제어하기가 쉽지 않다. 셀룰로오스의 분해과정에서 발생하는 휘발성분으로는  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $CH_3COOH$  및 그 외 알려지지 않은 소량의 화합물이 있다. 이들 휘발성분의 대부분은 산소를 포함하고 있으며, 열분해 후 얻어지는 레이온섬유의 화학조성은 열처리조건, 열분해 매체, 촉매 등에 의존한다[6,10].

레이온섬유의 안정화에 대한 연구는 주로 동적 조건에서 수행되고 있으며, 등온 조건에서 수행한 연구 결과가 일부 보고된 바 있다[11,12]. 그러나 200°C 이하의 저온에서 레이온섬유의 등온 안정화에 대한 보고는 거의 알려져 있지 않다. 아울러 레이온섬유는 안정화공정 단계 없이 탄화공정을 수행할 경우, 섬유에서 앞에서 언급한 화학구조의 변화가 급격하게 발생할 수 있다. 즉 셀룰로오스 구조에서 방향족 구조로 전환하는데 있어 화학적, 물리적, 열적으로 큰 변화가 동반될 수 있다. 이때 레이온 프리커서섬유 대비 안정화섬유에서 탄소함량은 약 20~30% 증가하는 반면, 산소함량은 20~30% 정도 감소하며, 섬유의 중량변화 및 치수변화는 물론 미세구조의 변화도 크게 일어나므로 안정화단계에서 이에 대한 제어도 후속 탄화공정에 중요한 영향을 미친다. 따라서 본 연구의 최종목적은 레이온계 탄소섬유를 제조에 반드시 필요한 안정화공정 단계를 수행하는데 있어, 200°C 이하에서 저온 등온 안정화공정에 대한 가능성을 조사하는 것이다. 이를 위한 기반연구로서 본 논문에서는 전처리를 하지 않은 레이온직물과 네 종류의 서로 다른 화학물질로 전처리한 레이온직물에 대하여 180°C와 200°C에서 각각 장시간 동안 등온 안정화공정을 수행하고, 이들의 화학적, 물리적 특성, 그리고 미세구조에 미치는 화학전처리의 영향을 탐구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 화학전처리

본 연구에서는 네덜란드의 Acordis사에서 공급된 레이온섬유(Acordis T700)를 사용하여 8매주자직으로 직조된 레이온직물을 사용하여 안정화공정을 수행하였다. 안정화공정 동안 발생한 레이온직물의 화학적 변



**Figure 1.** Schematic of the air-circulating oven used for batch-type isothermal stabilization processes of rayon fabrics hung over metal rods.

화와 물리적 변화에 미치는 화학전처리(chemical pre-treatment)의 영향을 조사하기 위하여 공정 수행 전에 네 종류의 화학물질로 각각 레이온직물의 표면을 처리하였다. 화학전처리에 사용한 화합물은  $H_3PO_4$  (98%, Yakuri Pure Chemical Co, Japan),  $Na_3PO_4$  (98%, Aldrich Chemical Co., USA),  $NH_4Cl$  (99.5%, Aldrich), 그리고  $ZnCl_2$  (98%, Aldrich)이다. 화학전처리 시 각 화합물의 농도는 1 wt%였다.

레이온직물은 증류수가 들어있는 초음파세척기(ultrasonic bath)를 사용하여 35°C에서 약 2 h 동안 세척되었으며, 직물의 표면에 있는 물기를 충분히 제거한 후 약 80°C의 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 세척/건조 과정을 거친 후, dip-coating 방법으로 레이온직물의 화학전처리 공정을 행하였다. 화학전처리 공정을 거치지 않는 경우에는 이 과정을 생략하고 바로 열처리공정을 수행하였다. 전처리 후 레이온직물은 80°C에서 충분히 건조되었다.

## 2.2. 저온 등온 안정화공정

본 실험에서는 화학전처리 유·무 및 그 종류에 따라 준비된 레이온직물에 대하여 공기순환식 소형 열처리로(heat treatment furnace)를 이용하여 실험계획에 따라 각각 180°C와 200°C에서 레이온직물이 일정한 수준의 중량감소에 이를 때까지 등온 안정화공정을 수행하였다. Figure 1에 묘사된 바와 같이, 직물걸이형 열처리로 내부에 장착되어 있는 금속봉(metal rod)에 직물을 걸쳐 놓은 상태에서 등온 안정화공정을 진행하였다. 안정화공정에 사용된 레이온직물의 크기는 가로 100 mm, 세로 200 mm였다.

## 2.3. 직물 치수변화 및 중량변화 측정

각 안정화공정을 행하기 전과 후에 대한 레이온직물의 치수변화 및 중량변화를 측정하였다. 열처리공정

전에 인식이 가능하도록 미리 표시해 두었던 레이온직물의 두 지점 사이의 치수를 기준으로 열처리 후 발생한 직물의 길이변화 및 너비변화를 버니어캘리퍼스를 사용하여 측정하였으며, 이로부터 직물의 열수축률을 계산하였다. 열처리공정 동안 로 내에서 발생한 직물의 중량변화는 소수점 넷째 자리까지 측정이 가능한 분석저울을 사용하여 조사하였다.

## 2.4. 화학조성 분석

각 안정화공정 전과 후에 얻어진 레이온직물의 화학조성을 조사하기 위하여 원소분석기(Elemental Analyzer, Elementar Vario EL, Elementar Analysensystem)를 사용하였다. 레이온직물을 약 1150°C의 고온에서 연소시켰을 때 생성된 가스로부터 각 시료의 C, H, N, S 함량을 분석하였다. 직물의 산소(O) 함량은 C, H, N, S 각각의 함량을 모두 더한 값을 전체 함량 100%에서 뺀 값으로부터 계산하였다. 이들 성분 이외의 기타 극소량 성분은 무시하였다.

## 2.5. X-선 회절 분석

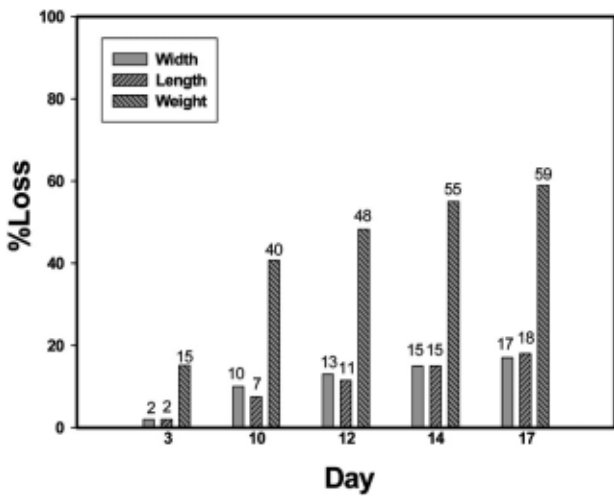
레이온직물에 대하여 행한 안정화공정 조건에 따른 X-선 회절곡선의 변화를 조사하기 위하여 고분해능 X-선 회절분석기(High resolution X-Ray Diffractometer, XRD, X'Pert PRO-MNR, Philips)를 사용하였다. Scanning 범위는  $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 였으며, step size는  $2\theta = 0.04^\circ$ 였다. 스텝 당 소요시간은 1 s였다. 연속형 스캔 모드가 적용되었으며, 사용된 radiation은  $K_\alpha$ 이고, targeting 소재는 Cu였다.

## 2.6. 현미경 관찰

각 안정화공정 조건에서 얻어진 레이온직물을 구성하고 있는 섬유 직경과 섬유의 길이방향과 단면방향에서 섬유 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM S-570, Hitachi)을 사용하였다. 측정에 사용한 모든 시편은 현미경 관찰 시 시편표면에 전하가 쌓이는 현상을 방지하기 위하여 백금(Pt)으로 코팅하였다.

## 3. 결과 및 고찰

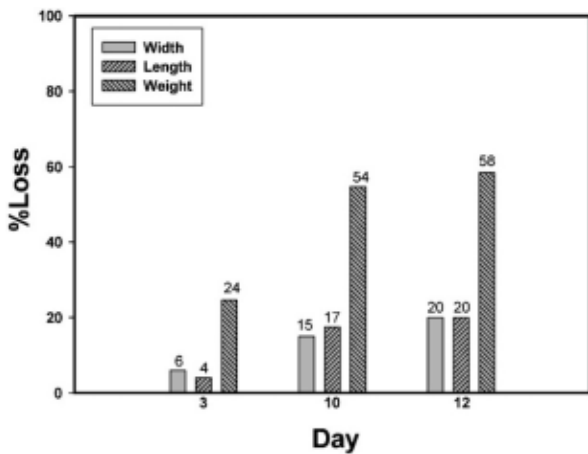
레이온섬유의 안정화공정은 300°C 이상의 높은 온도에서 수 분 정도의 짧은 시간 내에 연속적으로 수행할 수 있으나, 필요에 따라 섬유의 열분해가 본격적으로 시작되는 온도(약 220~240°C)보다 낮은 온도에서 수 일 또는 수 주 동안 긴 시간에 걸쳐 진행될 수도 있다. 후자의 경우에는 종종 연속(continuous)식보다는 배치(batch)식으로 이루어진다. 레이온 프리커서 섬유



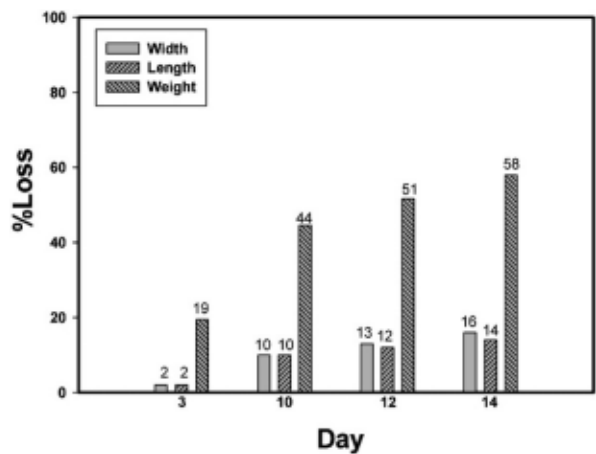
**Figure 2.** Percent dimensional and weight losses of rayon fabrics without chemical pre-treatment occurred during long-term isothermal stabilization process at 180°C.

유의 경우에는 PAN계나 핏치계 탄소섬유에 사용되는 프리커서섬유와 달리 안정화과정 중에 장력(tension)을 필요로 하지 않기 때문에 batch식이 가능하다. 안정화 공정 단계에서 장력을 적용하지 않는 이유는 안정화 공정 동안에 레이온섬유에 심각한 화학구조 변환과 물리적 변화가 발생하기 때문이다. 이 과정에서 가해지는 장력은 레이온섬유의 화학구조의 파괴나 절단을 초래하여 후속 탄화공정을 거쳤을 때 최종적으로 얻어지는 탄소섬유의 물성에 큰 영향을 미칠 수 있다.

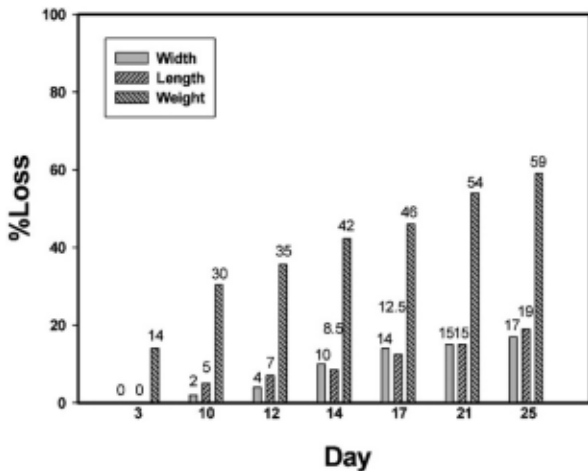
Figure 2는 화학전처리를 하지 않은 레이온직물을 180°C에서 장시간 동안 등은 안정화시키는 과정에서 내부에서 발생한 직물의 치수변화율과 중량감소율을 조사한 결과이다. 등은 안정화공정은 직물의 중량 감소가 열처리 전 초기중량의 약 59%가 발생하였을 때까지 진행되었으며, 약 17일이 소요되었다. 59%의 중량감소가 발생한 시점에서 공정을 종료한 이유는,



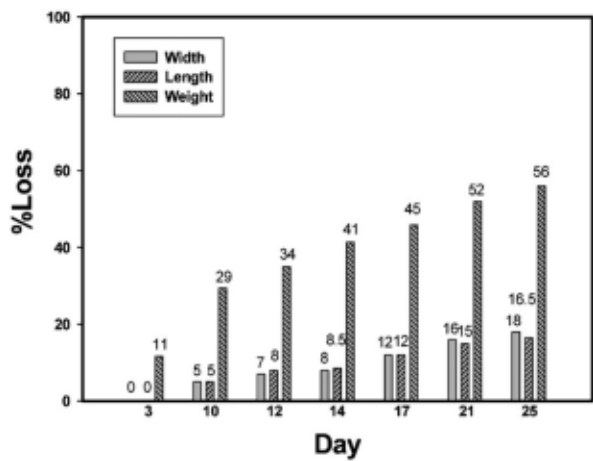
(A)



(B)



(C)



(D)

**Figure 3.** Percent dimensional and weight losses of rayon fabrics with different chemical pre-treatments occurred during long-term isothermal stabilization process of rayon fabrics at 180°C: (A) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (B) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (C) NH<sub>4</sub>Cl, (D) ZnCl<sub>2</sub>.

선행연구 결과[12]에 비추어볼 때, 일반적으로 레이온 직물은 안정화 과정에서 초기중량의 약 60% 전·후가 감소될 수 있다고 판단되었기 때문이다. 안정화공정 중에 일어나는 직물의 변화를 관찰하기 위하여 공정 시작 후 각각 3일, 10일, 12일, 14일이 경과된 직물을 공정 중간에 로에서 꺼내어 중량감소율과 치수변화율을 측정하였다. 약 59%의 중량감소가 발생하였을 때, 열수축은 너비방향으로 약 17%, 그리고 길이방향으로 약 18%가 일어났다. 레이온직물은 공정의 전반부에 해당하는 10일까지는 약 40%의 상대적으로 큰 감소를 보이다가 10일 이후에는 시간이 경과함에 따라 중량 감소율과 치수변화율의 증가폭이 점차적으로 줄어들었다.

Figure 3은 레이온직물을 앞에서 언급한 네 가지 화학물질로 전처리한 후 180°C에서 등온 안정화시키는 과정에서 발생한 직물의 치수변화율과 중량감소율을 보여준다. 화학전처리를 하지 않았을 때보다 하였을 때, 등온 안정화공정 기간이  $H_3PO_4$ 는 약 5일,  $Na_3PO_4$ 의 경우에는 약 3일 정도 단축되었음을 확인할 수 있었다. 반면  $NH_4Cl$ 과  $ZnCl_2$ 의 경우에는 동일 중량감소까지 안정화공정 기간이 약 1주일 이상 더 소요되었다. 네 경우모두 등온 안정화공정은 열처리 이전 최초 중량의 약 58~59%가 감소되는 시점에서 종료되었다. 따라서 200°C 이하의 저온안정화 조건에서  $H_3PO_4$ 와  $Na_3PO_4$ 는 안정화 반응을 촉진시키는 역할을 하였음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 이전에 보고[12]에서 언급된 바와 같이, 350°C에서 짧은 시간 동안 행한 안정화공정에 미치는 화학전처리 효과에서 제시한 결과와 일치한다. 반면,  $NH_4Cl$ 과  $ZnCl_2$ 는 200°C의 비교적 낮은 열처리 온도 조건에서 안정화공정에 동반되는 화학반응을 더디게 하거나 지연시키는 역할을 한 것으로 판단되었다.

$H_3PO_4$ 의 경우 10일 이전에 중량감소의 대부분이 일어나고, 10일 이후에는 다소 작은 감소를 보였으나,  $Na_3PO_4$ 의 경우에는 공정시간에 따라 비교적 일정한 비율의 중량감소를 보여주었다. 이 두 경우 모두 화학전처리를 하지 않은 것보다 동일한 안정화시간 동안 더 큰 중량감소를 나타내었다. 결과적으로  $H_3PO_4$ 가 레이온직물의 안정화반응을 촉진시키는데 더 크게 기여하는 것으로 사료되었다.  $NH_4Cl$ 과  $ZnCl_2$ 로 전처리한 레이온 직물에서도 시간에 따라 점진적인 질량감소율의 증가를 보여주었다. 이 경우 직물의 치수변화율의 변화도 중량감소 변화와 비슷하게 안정화시간에 따라 거의 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

Figure 4와 Figure 5는 레이온직물의 치수변화율과 중량감소율에 미치는 화학전처리 유·무 영향을 200°C 등온 안정화조건에서 측정된 결과이다. 앞의 180°C에

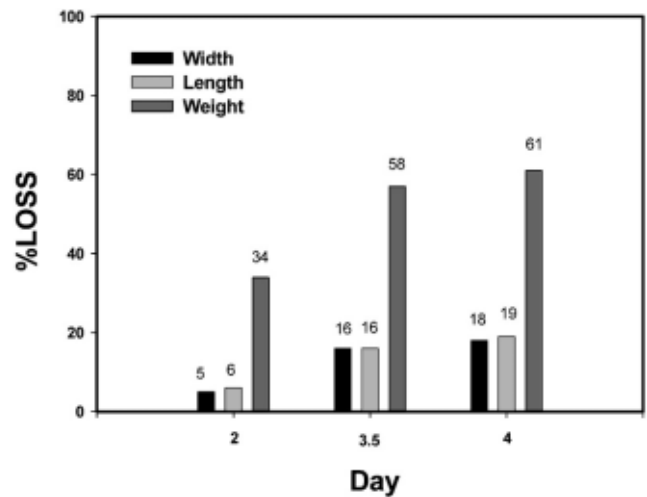
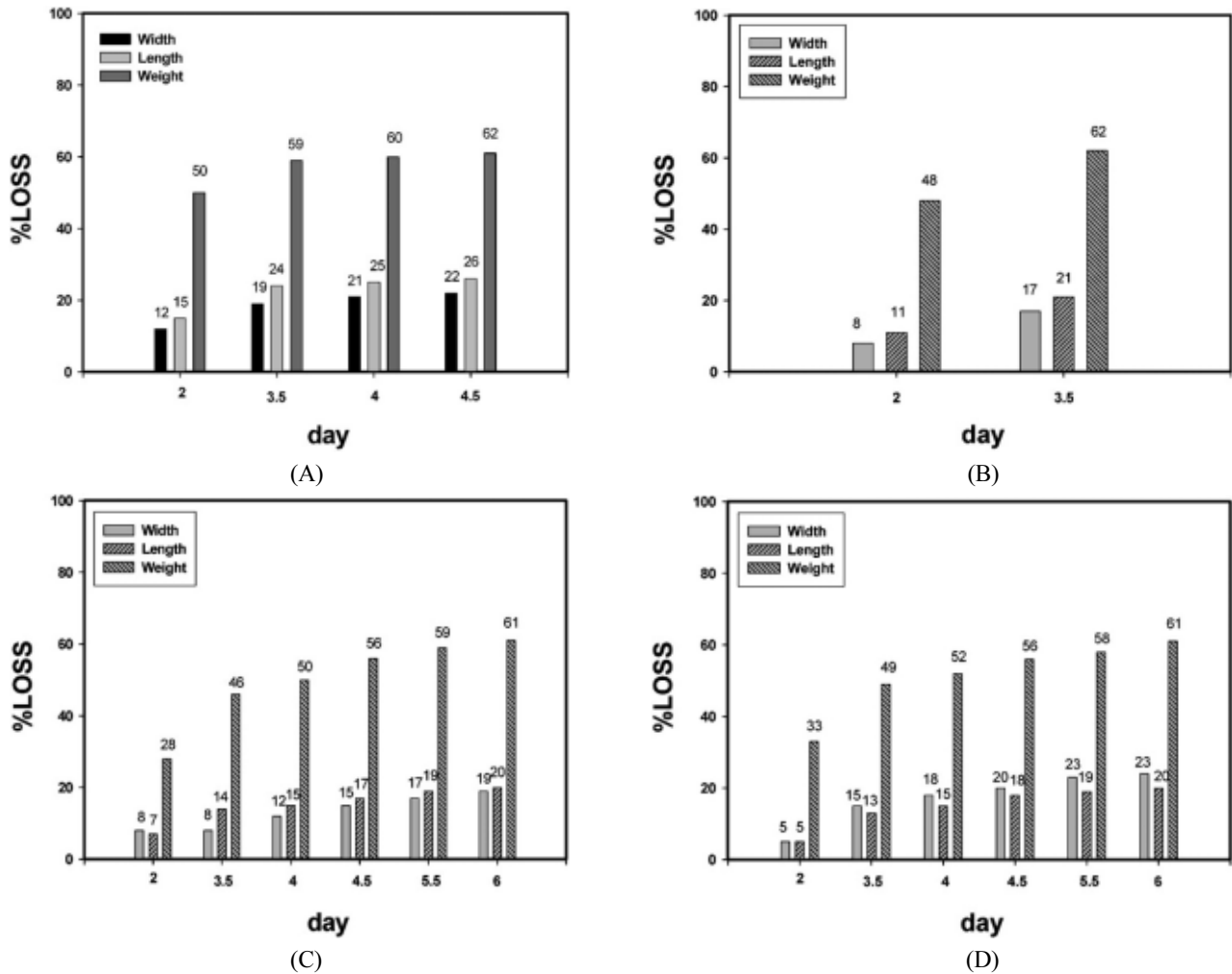


Figure 4. Percent dimensional and weight losses of rayon fabrics without chemical pre-treatment occurred during long-term isothermal stabilization process of rayon fabrics at 200°C.

비해 20°C 높은 안정화 온도 조건을 적용하였으므로, 전체 중량감소의 61~62%에 이르기까지 소요된 시간은 크게 줄어들었다. 즉 180°C에서 59% 중량감소까지 약 17일이 경과된 반면, 200°C에서는 약 4일 미만이 소요되었다. 이는 300°C 이상의 온도 조건에서 레이온 직물의 안정화반응이 매우 빠르게 진행되는 것과 달리, 180~200°C 영역에서의 등온 안정화공정 조건에서는 레이온직물의 화학적·물리적 변화는 지속적으로 그리고 서서히 진행된다는 것을 의미하고 있다. 네 종류의 화학전처리제가 레이온직물의 변화에 미치는 영향은 안정화 온도 180°C와 200°C 사이에 다소 다르게 나타났다.  $H_3PO_4$ 를 사용하여 전처리를 하였을 때와 하지 않았을 때 모두 유사하게 레이온직물이 약 60~61%의 중량감소에 이르기까지 약 4일이 소요되었다. 그러나 동일한 중량감소율에서 직물의 수축은  $H_3PO_4$ 로 처리한 것이 처리하지 않은 것보다 너비방향은 약 4%, 길이방향에서는 약 7% 정도 더 크게 발생하였다.  $Na_3PO_4$ 의 경우에는 약 61~62%의 중량감소에 이르는 시간이 처리하지 않은 경우와 비교할 때, 약 12 h 정도 짧았다. 직물의 치수변화는 인산의 경우와 유사하게 전처리를 하지 않은 것보다 다소 높게 나타났다.

반면,  $NH_4Cl$ 과  $ZnCl_2$ 로 전처리한 경우는 61%의 중량감소율에 이르기까지 화학전처리를 하지 않은 것보다 약 2일이 더 소요되었다. 중량감소 속도도 공정시간 대비 거의 일정하게 증가하였다. 61%의 중량감소에서 측정된 직물의 수축률은 화학전처리를 하지 않았을 때와 비교할 때 약간 높은 값을 나타내었다.

결론적으로 레이온섬유의 열분해가 본격적으로 일어나는 온도보다 낮은 200°C 이하의 온도에서 등온



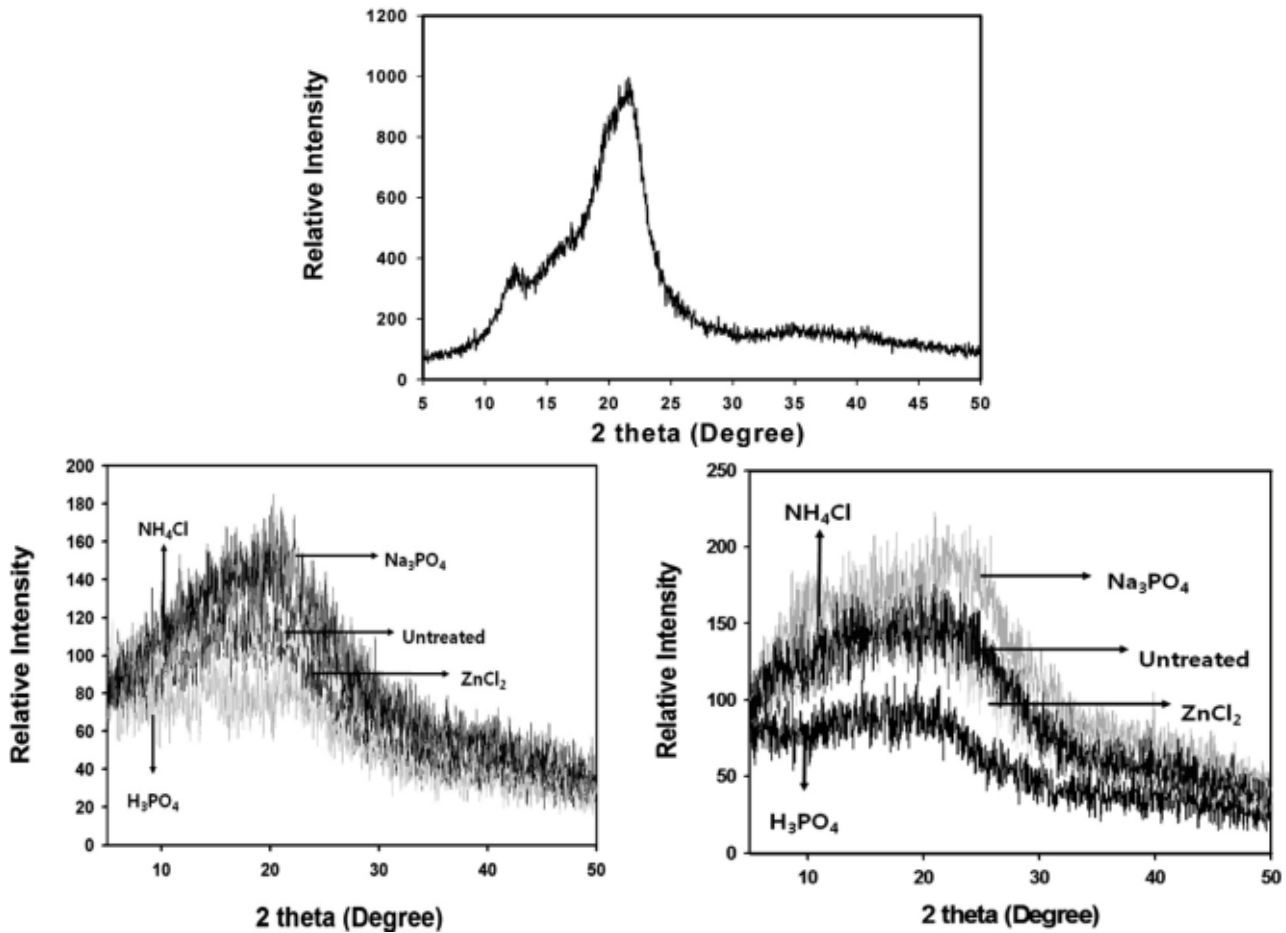
**Figure 5.** Percent dimensional and weight losses of rayon fabrics with different chemical pre-treatments occurred during long-term isothermal stabilization process of rayon fabrics at 200°C: (A) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (B) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (C) NH<sub>4</sub>Cl, (D) ZnCl<sub>2</sub>.

안정화공정을 수행하였을 때, 레이온직물의 중량감소에 미치는 화학전처리의 영향을 기술하면 다음과 같이 정리할 수 있다. 일정 중량감소에 이르는 소요시간: 180°C에서는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < No Treatment < NH<sub>4</sub>Cl ≈ ZnCl<sub>2</sub> 200°C에서는 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < No Treatment ≈ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < NH<sub>4</sub>Cl ≈ ZnCl<sub>2</sub>. 또한 NH<sub>4</sub>Cl과 ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 200°C 이하의 안정화조건에서 수행한 경우에도 180°C의 경우와 유사하게 공정시간이 훨씬 길게 소요된 결과에 근거할 때, NH<sub>4</sub>Cl과 ZnCl<sub>2</sub>는 180~200°C 사이의 등온안정화온도에 관계없이 레이온직물의 안정화에 촉진시키기보다는 지연시키는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

Figure 6은 열처리를 전혀 하지 않은 상태의 ‘as-received’ 레이온직물(A)과 서로 다른 화학전처리제의 사용유·무에 따라 180°C (B) 및 200°C (C)에서 각각 등온 안정화공정을 수행한 후 얻어진 레이온직물에

대한 XRD 결과를 보여준다. 안정화공정 전 레이온 프리커서 직물에 대한 전형적인 XRD 패턴은 180°C에서 장시간 안정화된 후 약 58~59%의 서로 비슷한 중량감소를 갖는 레이온직물의 XRD 패턴과 비교할 때 크게 변화되었다. 안정화공정을 거친레이온직물은 열처리 동안에 전형적인 셀룰로스 결정구조가 사라지고 그 세기가 크게 약화되면서 2θ = 19~20° 부근에서 단일피크가 나타났다. 사용한 화학전처리제에 따라 XRD 곡선의 높이는 서로 다르게 나타났으나, 각각 주어진 안정화공정 조건 하에서 얻어진 직물의 중량감소율은 서로 거의 비슷하므로 관찰된 XRD 피크 패턴도 거의 유사한 것으로 판단되었다.

200°C에서 수행한 등온 안정화공정의 경우에도 화학전처리에 따라 관찰된 XRD 패턴은 180°C에서 얻어진 결과와 거의 유사하였다. 다만 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 경우 최고 피크점이 2θ = 23~24° 부근으로 이동한 것을 확인할



**Figure 6.** XRD peak changes observed for ‘as-received’ rayon fabric (top) and the rayon fabrics with different chemical pre-treatments isothermally stabilized at 180°C (middle) and 200°C (bottom). Each fabric specimen was isothermally exposed until the weight loss of about 61% was occurred during each process.

**Table 1.** Chemical compositions measured for ‘as-received’ rayon fabric and the rayon fabrics isothermally stabilized at 180°C for a long period of time in an air-circulating atmosphere after ultrasonic cleaning and with various chemical pre-treatments

Rayon Fabrics	C	H	N	S	O
As-received & un-stabilized	40.94	2.50	0.22	0.36	56.01
No treatment	54.95	4.31	0.35	0.57	39.82
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -treated	54.80	4.42	0.32	0.63	39.83
Stabilized Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -treated	53.51	4.27	0.54	0.42	41.26
ZnCl <sub>2</sub> -treated	50.81	5.09	0.39	0.55	43.16
NH <sub>4</sub> Cl-treated	54.57	4.91	0.31	0.60	39.61

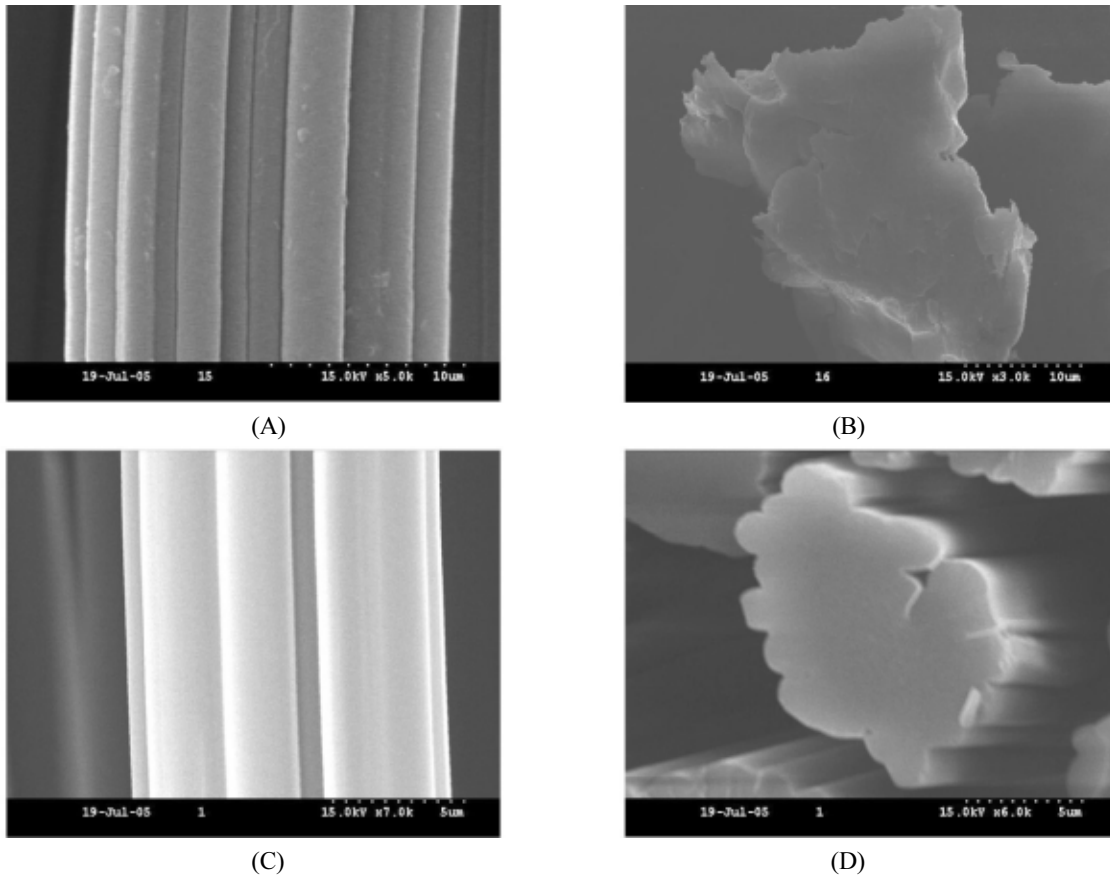
수 있었다. 이는 다른 전처리제에 비해 인산이 안정화된 레이온직물의 구조에 다소 다르게 영향을 미쳤기 때문인 것으로 예상된다. 이 영역에서 나타나는 피크 점은 이전의 보고[12]에서 350°C에서 4 min 동안 안정화시킨 레이온직물에서 보여준 XRD 피크점의 위치와 거의 일치하고 있다. 따라서 사용한 화학전처리제 중에서 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>가 등은 안정화반응을 촉진시키는데 상대적

으로 더 기여한 것으로 사료된다.

Table 1과 Table 2는 각각 화학전처리 유·무에 따라 180°C와 200°C에서 등온 안정화공정을 하기 전과 후에 측정된 화학조성 값을 요약한 것이다. 예상한 바와 같이, 안정화공정을 거친 후 레이온직물의 탄소함량은 약 13~15% 정도 증가하였고, 상대적으로 산소함량은 크게 감소하였다. 또한 H, N, S 함량도 소량

**Table 2.** Chemical compositions measured for ‘as-received’ rayon fabric and the rayon fabrics isothermally stabilized at 200°C for a long period of time in an air-circulating atmosphere after ultrasonic cleaning and with various chemical pre-treatments

Rayon Fabrics	C	H	N	S	O
As-received & un-stabilized	40.94	2.50	0.22	0.36	56.01
No treatment	56.06	5.00	0.36	0.48	37.75
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -treated	56.01	3.72	0.39	0.52	39.37
Stabilized Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -treated	54.79	4.86	0.35	0.65	39.35
ZnCl <sub>2</sub> -treated	55.79	5.11	0.46	0.63	38.02
NH <sub>4</sub> Cl-treated	56.43	5.55	1.03	0.68	36.32



**Figure 7.** SEM micrographs for ‘as-received’ rayon fabric (A and B) and the rayon fabrics isothermally stabilized at 200°C (C and D) without chemical pre-treatment. Each fabric specimen was isothermally exposed until the weight loss of about 61% was occurred during each process.

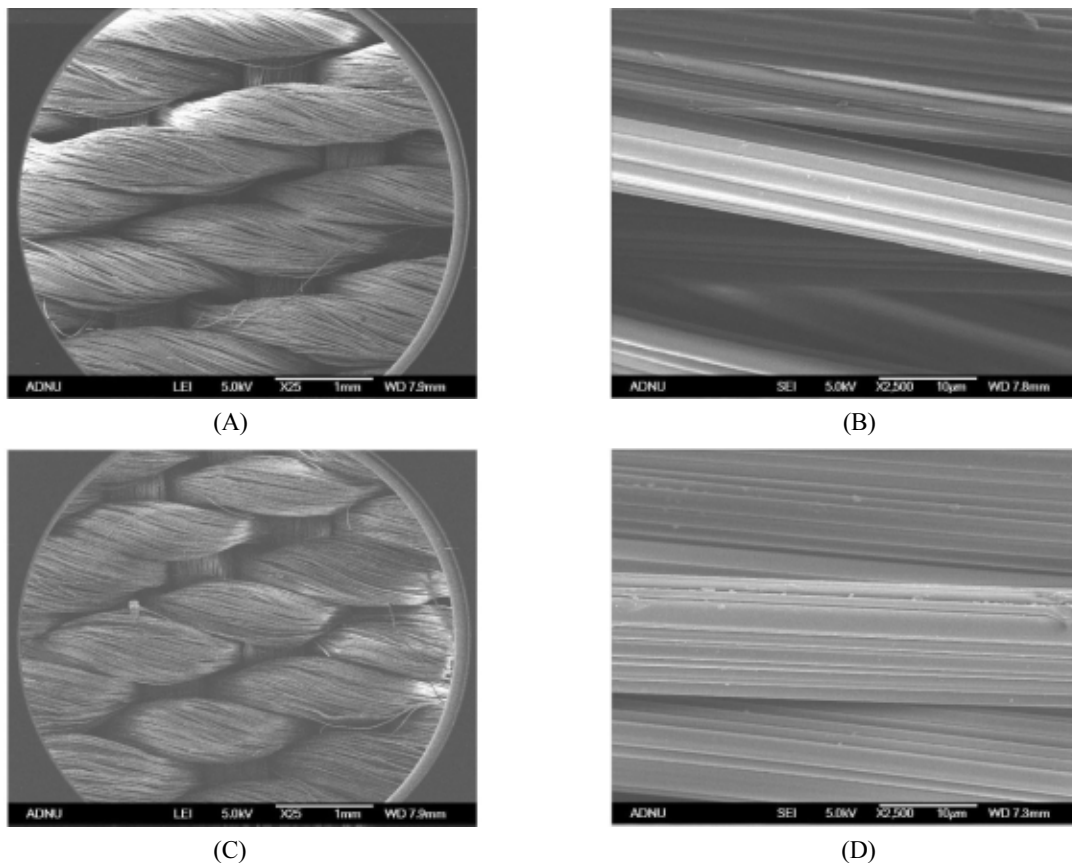
증가하는 것으로 나타났다. 180°C보다는 200°C에서 안정화를 거친 레이온직물의 탄소함량이 2% 정도 높은 것으로 조사되었다. 동일한 안정화온도에서 얻어진 직물의 탄소함량은 서로 비슷하였으며, 화학전처리 종류에 크게 의존하지 않았다.

Figure 7(A)와 (B)는 화학전처리를 하지 않은 ‘as-received’ 레이온직물을 구성하고 있는 섬유필라멘트의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 보여준다. 섬

유필라멘트의 평균직경은 약 13~15  $\mu\text{m}$ 인 것으로 조사되었다. 일반적으로 레이온섬유의 표면과 단면은 본 사진에서 보여주는 바와 같이, 불규칙한 형상을 지니고 있으므로 섬유직경을 정확하게 측정하기가 어렵다. 열처리공정을 거치지 않은 ‘as-received’ 레이온섬유는 매우 ductile하므로 섬유 파단 후 얻어진 섬유의 단면의 상태는 사진에서와 같이 뚜렷하지 않았다.

Figure 7(C)와 (D)는 200°C에서 안정화공정을 거친





**Figure 8.** SEM micrographs for untreated (A and B) and  $H_3PO_4$  pre-treated (C and D) rayon fabrics after isothermal stabilization at  $200^\circ C$ . Each fabric was isothermally exposed until the weight loss of about 61% was occurred during each process. Left:  $\times 25$  Right:  $\times 500$ .

직물에 대한 표면과 단면을 보여주는 SEM 결과이다. 안정화 후 섬유표면은 열처리 전에 ‘as-received’에서 보여주었던 roughness나 undulation 및 striation 현상이 줄어들었음을 확인할 수 있다. 안정화 후 섬유직경은 감소하였으며, 평균직경이  $10 \mu m$ 가량 되었다. 섬유단면은 안정화 전 ductile한 상태에서 안정화 후에는 상대적으로 다소 brittle한 상태로 전환되었기 때문에, 사진에서 보여주는 바와 같이, 비교적 깨끗한 형상을 보여준다. 안정화 후에도 섬유단면은 열처리 전의 불규칙한 모양이 거의 그대로 유지되고 있음을 볼 수 있다.  $180^\circ C$ 의 안정화 조건에서 동일한 중량감소율에서 얻어진 레이온직물의 표면과 단면의 형태는  $200^\circ C$ 의 경우와 유사하였다.

Figure 8은  $200^\circ C$ 에서 등온 안정화공정을 거친 레이온직물의 조직과 섬유표면을 SEM을 사용하여 각각 25 배율(좌측)과 500 배율(우측)에서 관찰한 결과이다. 좌측 두 사진은 화학전처리를 하지 않고 안정화한 것이고, 우측 두 사진은 인산 1 wt%로 전처리한 후 안정화공정을 수행한 것이다. 레이온직물의 토우를 구성

하는 섬유필라멘트들이 비틀어져 있으며, 인산으로 처리한 경우 전처리공정에 의해 섬유에 수축이 발생하면서 직물의 면밀도가 증가한 것을 사진으로부터 확인할 수 있다. 이러한 수축이 안정화공정 시 직물의 열수축률의 증가에 기여하였을 것으로 판단된다. 섬유필라멘트의 표면은 ‘as-receive’ 레이온섬유의 형상과 유사하게 여러 섬유들이 합체된 듯 불규칙한 형태와 직경을 보여주었다. 섬유필라멘트의 직경은 약  $12 \sim 15 \mu m$ 인 것으로 관찰되었다. 또한 1 wt% 농도에서 사용된 화학전처리제는 안정화공정 후에도 레이온직물의 표면에 미세하게 남아있는 것으로 확인되었다.

$180^\circ C$ 와  $200^\circ C$ 에서 중량감소가 초기중량의 약 58~59%가 되도록 각각 등온 안정화공정을 거친 후 얻어진 레이온직물에 대하여 보다 높은 온도에서 추가적인 열처리공정을 행할 경우 추가 중량감소가 예상되었다. 따라서 상대적으로 높은 안정화온도인  $350^\circ C$ 에서 빠르게 진행시키는 후속 열처리공정을 수행하였다. 본 연구에서는 이 공정을 2차 안정화공정이라고 일컫는다. Table 3과 Table 4는 1차 안정화를 거친 레이온직

**Table 3.** Weight changes after the primary and secondary stabilization processes of rayon fabrics stabilized at 180°C and 350°C, respectively, without and with chemical pre-treatments of 1.0 wt%. The heating rate of secondary stabilization was 175°C/h

Primary stabilization (at 180°C)		Secondary stabilization (at 350°C)	Total weight loss (%)
Chemical pre-treatment	Weight loss (%)	Weight loss (%)	
No treatment	59	37.7	73.8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	58	29.3	70.3
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	58	39.7	74.7
ZnCl <sub>2</sub>	56	39.5	74.6
NH <sub>4</sub> Cl	59	38.9	74.3

물에 대해 175°C/h의 승온속도로 2차 안정화공정을 수행한 후 측정된 2차 공정 중에 발생한 중량감소율과 ‘as-received’ 레이온직물 대비전체 중량감소율을 보여 준다. 2차 안정화공정 시 로의 온도가 350°C에 이르렀을 때 체류하지 않고 바로 냉각시켰다. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 경우 2차 안정화공정에 의한 중량감소가 약 29%로 가장 낮았다. 나머지 3종류의 화학전처리 경우에는 2차 공정 중에 발생한 중량감소가 38~40%로 인산보다 약 10% 더 컸다. 또한 총중량감소율은 초기 ‘as-received’ 레이온 프리커서 직물의 중량과 비교할 때, 인산보다 약 4% 정도 더 일어났다.

200°C에서 1차로 안정화하고 350°C에서 2차 안정화를 한 경우에도 180°C에서 1차 안정화한 결과와 비슷한 경향을 보여주었다. 200°C의 1차 안정화단계에서 중량감소가 180°C에서보다 다소 높게 약 61~62%까지 진행되었으므로, 2차 안정화공정 중에 발생한 중량감소는 약 22~38%로 180°C의 경우보다 상대적으로 낮았다. 네 화학전처리 중 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 경우가 가장 낮은 22%의 2차 중량감소율을 보여주었으며, 이는 180°C의 결과와 일치하는 것이다. 그러나 2차 안정화 후 얻어진 직물의 총중량감소율은 70~77%로 180°C에서 보여준 결과와 유사하였으며, 인산으로 전처리한 것이 다른 경우보다 약 4~7% 낮았다. 따라서 총중량감소율은 1차 안정화온도에 크게 의존하지 않는다고 판단되었다. 그러므로 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>는 200°C 이하의 1차 안정화 단계에서는 등온안정화시간을 단축시키는 촉진제 역할을 한 반면, 350°C와 같이 상대적으로 높은 안정화온도를 사용하는 2차 안정화 단계에서는 후속 안정화반응을 더디게 하는 역할을 하는 것으로 사료되었다. 이는 난연 기능을 가지고 있는 인산이 350°C에서의 추가 중량감소를 어느 정도 억제하는데 기여했기 때문인 것으로

**Table 4.** Weight changes after the primary and secondary stabilization processes of rayon fabrics stabilized at 200°C and 350°C, respectively, without and with chemical pre-treatments of 1.0 wt%. The heating rate of secondary stabilization was 175°C/h

Primary stabilization (at 200°C)		Secondary stabilization (at 350°C)	Total weight loss (%)
Chemical pre-treatment	Weight loss (%)	Weight loss (%)	
No treatment	61	35.5	75.5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	62	21.8	70.0
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	62	37.8	76.5
ZnCl <sub>2</sub>	61	31.3	73.9
NH <sub>4</sub> Cl	61	33.1	74.6

예상된다.

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 경우에는 다른 전처리제와 유사하게 62%의 중량감소에서 2차 안정화공정을 수행하였어도 상대적으로 높은 2차 중량감소율과 총 중량감소율을 보여주었다. 앞서 Table 2의 원소분석 결과에서 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 전처리하여 안정화한 경우 탄소함량이 상대적으로 다소 낮았다. 이는 후속 2차 안정화 단계에서 직물의 추가 중량손실이 가장 높게 발생할 가능성이 있음을 나타내는 것이다. 따라서 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 경우 200°C에서 2차 안정화공정에 의한 중량감소가 약 38%, 그리고 총 중량감소는 약 77%로 가장 높게 나타났다.

## 4. 결 론

1) 레이온직물에 대하여 180~200°C 영역에서 행한 등온 안정화공정은 레이온직물을 화학적, 물리적으로 지속적이면서 서서히 변화시켰다. 그리고 사용한 네 종류의 화학전처리제는 레이온직물의 변화에 서로 다른 영향을 주는 것으로 조사되었다. 180~200°C 영역에서 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>는 비교적 레이온직물의 안정화 반응을 촉진시키는 역할을 하는 반면, NH<sub>4</sub>Cl과 ZnCl<sub>2</sub>는 안정화 반응을 더디게 하거나 지연시키는 역할을 하였다.

2) 200°C 이하의 온도에서 등온 안정화공정을 수행하였을 때, 레이온직물의 중량감소에 미치는 화학전처리의 영향은 다음과 같이 결론지을 수 있다. 일정 중량감소에 이르는 소요시간 측면에서, 180°C에서는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < No Treatment < NH<sub>4</sub>Cl ≈ ZnCl<sub>2</sub> 순서로 그리고 200°C에서는 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < No Treatment ≈ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < NH<sub>4</sub>Cl ≈ ZnCl<sub>2</sub> 경향을 보여주었다.

3) 안정화공정을 거친 레이온직물은 열처리 동안에

레이온 프리커서 섬유에서 보여주는 전형적인 셀룰로스 결정구조가 사라지고 피크의 세기가 약화되면서,  $2\theta = 19 \sim 20^\circ$  부근에서 단일피크를 나타냈다. 사용한 화학전처리제에 따른 안정화된 레이온직물의 XRD 피크의 패턴은  $200^\circ\text{C}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  경우 피크가 약간 이동한 것을 제외하고는 크게 다르지 않았다.

4) 안정화 후 레이온섬유의 직경은 감소하였으며, 섬유는 안정화 전 ductile한 상태에서 안정화 후에는 상대적으로 brittle한 상태로 변화되었다.

5) 사용한 네 종류의 화학전처리 중  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 가 상대적으로 가장 낮은 2차 안정화에 따른 중량감소율을 보여주었다. 안정화 전 레이온직물의 초기중량 대비 전체 중량감소율은 1차 안정화온도에 크게 의존하지 않았다.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 는  $200^\circ\text{C}$  이하의 1차 안정화 단계에서 레이온직물의 등은 안정화를 촉진시켜 공정시간을 단축시키는 역할을 한 반면,  $350^\circ\text{C}$ 의 2차 안정화 단계에서는 후속 안정화반응을 더디게 하는 난연제와 같은 역할을 하는 것으로 사료되었다.

### 감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

### 참고 문헌

1. O. P. Bahl, Z. Shen, J. G. Lavin, and R. A. Ross, "Manufacture of carbon fibers", in "Carbon Fibers", 3<sup>rd</sup>Ed. (J.- B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and S. Rebouillat, Eds.), Marcel Dekker, New York, Chapter 1 (1998).
2. L. H. Peebles, "Carbon fibers from rayon precursors", in "Carbon fibers: Formation, Structure, and Properties", CRC Press, Chapter 2 (1995).
3. M. M. Tang and R. Bacon, *Carbon*, **2**, 211 (1964).
4. R. Bacon and M. M. Tang, *Carbon*, **2**, 221 (1964).
5. D. Cho, J. Lee, and J. K. Park, *J. Soc., Adhesion Interface, Korea*, **5**, 10 (2004).
6. R. Bacon, "Carbon fibers from rayon precursors", in "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 9 (P. L. Walker, Jr. and P. A. Thrower, Eds.), Marcel Dekker, New York, pp.1-102 (1973).
7. F. Shafizadeh and A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1431 (1979).
8. A. E. Lipska and F. A. Wodley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 851 (1969).
9. J. V. Duffy, *J. App. Polym. Sci.*, **15**, 715 (1971).
10. I. N. Ermolenko, I. P. Lyubliner, and N. V. Gulko, "Chemically Modified Carbon Fibers and Their Applications", VCH, Weinheim, Chapter 4 (1990).
11. S. B. Yoon, D. Cho, and J. K. Park, *Polymer (Korea)*, **29**, 211 (2005).
12. S. B. Yoon, C. W. Cho, D. Cho, J. K. Park, and J. Y. Lee, *Carbon Letters*, **9**, 308 (2008).