빠르게 안정화된 레이온직물의 특성에 미치는 초음파세척 및 화학전처리 영향

조채욱¹ · 조동환^{2†}

¹(주)테크, ²금오공과대학교 고분자공학과
(2013년 9월 13일 접수, 2013년 9월 23일 수정, 2013년 9월 24일 채택)

Effects of Ultrasonic Cleaning and Chemical Pre-treatment on the Characteristics of Fast-stabilized Rayon Fabrics

Chae Wook Cho¹ and Donghwan Cho^{2†}

¹DACC Co., Ltd., Jeonju, Jeonbuk 561-844, Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Korea
(Received September 13, 2013; Revised September 23, 2013; Accepted September 24, 2013)

요약: 본 연구에서는 350°C에서 4 min 이내로 빠르게 등온 안정화공정을 통해 얻어진 레이온직물의 화학조성, 물리적 특성, X-선 회절 패턴, 열안정성 그리고 직물 형상에 미치는 초음파세척 및 화학전처리의 영향을 조사하였다. 안정화공정 동안 레이온직물에서 발생하는 중량감소와 열수축을 줄이고 안정화반응을 촉진시키기 위하여 안정화공정 전에 레이온직물을 먼저 초음파 세척하고 NH₄Cl, Na₃PO₄, H₃PO₄ 및 ZnCl₂로 화학전처리 공정을 수행하였다. 결과는 초음파세척 및 화학전처리가 안정화된 레이온직물의 중량감소, 열수축, 미세구조 변화, 탄소함량, 열안정성, 및 직물 형상에 영향을 주었으며, 사용한 안정화시간과 화학전처리제의 종류에 의존하였다.

Abstract: In the present study, stabilized rayon fabrics were prepared from fast isothermal stabilization processes, which were carried out within four minutes at 350°C. The effects of ultrasonic cleaning and chemical pre-treatment on the chemical composition, physical characteristics, X-ray diffraction pattern, thermal stability and shape of the stabilized rayon fabrics were investigated extensively. In order to reduce the weight loss and thermal shrinkage of rayon fabrics occurring during the stabilization process, ultrasonic cleaning was first conducted and then chemical pre-treatments using NH₄Cl, Na₃PO₄, H₃PO₄, and ZnCl₂ were performed, respectively. The results indicated that both ultrasonic cleaning and chemical pre-treatment influenced the weight loss, thermal shrinkage, microstructure, carbon content, thermal stability and fabric shape of stabilized rayon fabrics. Also the results depended on the fast-stabilization time and the type of chemical pre-treatment agents used.

Keywords: rayon fabric, stabilization process, ultrasonic cleaning, chemical pre-treatment, characteristics

1. 서론

셀룰로오스(cellulose) 섬유로부터 안정화섬유(stabilized fiber)를 거쳐 탄소섬유로 전환되는 과정은 열적 거동 변화의 관점에서 크게 셀룰로오스의 열분해(pyrolysis)를 통한 안정화와 탄화/흑연화 같은 고온열처리 과정으로 나누어진다[1,2]. 안정화공정(stabilization process)은 100~400°C 영역에서 안정화온도, 승온속도, 난연제

처리, 반응분위기 등 여러 공정조건을 변화시키면서 최적화될 수 있다[3,4].

셀룰로오스는 매우 좁은 온도 범위에서 분해되는 정도가 매우 크다는 특징이 있다. 셀룰로오스의 열분해는 230~400°C 범위에서 여러 가지 반응들이 함께 진행된다. 이러한 열분해 거동은 온도상승에 따른 셀룰로오스의 중량감소 경향에 따라 세 가지 온도영역으로 나눌 수 있다[1,2]. 첫째는 질량감소가 작은 250°C 이하 영역, 둘째는 질량감소가 가장 빠르게 진행되고 크게 일어나는 250~350°C 영역, 그리고 셋째는 중량감소 속도가

[†]Corresponding author: Donghwan Cho (dcho@kumoh.ac.kr)

크게 완화되어 변화가 크지 않은 350°C 이후의 영역이다. 일반적으로 두 번째 영역에서 전체질량의 약 60~70%가 손실되며 레이온섬유의 탄소함량도 초기 40~45% 정도에서 약 60~70% 정도로 크게 증가한다. 즉, 레이온 프리커서의 화학반응의 많은 부분이 350°C 이하의 낮은 온도영역에서 진행되며, 이때 섬유의 질량이 크게 감소하고 화학구조도 달라진다. 아울러 섬유의 물리적, 화학적 특성은 물론 기계적 특성이 변화된다. 따라서 이 온도영역에서의 열처리공정의 최적화에 의한 화학적, 물리적 변화의 제어는 안정화공정의 핵심이라고 할 수 있다[5]. 이 영역에서는 레이온 프리커서 섬유의 열분해 거동은 안정화온도 뿐만 아니라 노출된 시간에도 영향을 받는다[3]. 또한 열처리공정 조건이나 특정 촉매를 도입함으로써 제어될 수 있다[6,7].

레이온계 탄소섬유 제조에 도입되는 촉매 또는 난연제는 여러 목적으로 사용된다. 첫째, 타르(tar)의 형성과 낮은 탄화율을 초래하는 depolymerization을 억제하거나 방지해준다. 둘째, 질량손실과 직접적으로 관계되는 dehydration 반응이 보다 낮은 온도에서 발생하도록 촉진시키며, polyconjugation 탄소구조의 형성 및 aromatic 구조의 형성을 보다 낮은 온도에서 진행되도록 해준다. 셋째, 탄소섬유의 제조에 촉매/난연제의 사용은 탄화율을 높여줄 뿐만 아니라 분해반응에 의해서 제어되는 최종 섬유의 기계적 특성을 향상시키는데도 기여한다[8,9]. 이러한 촉매로는 종종 염(salt)이 사용된다. 그러므로 염의 선택 및 함량은 레이온섬유의 난연성, 물성과 열반응 메커니즘에 영향을 줄 수 있으므로 매우 중요하다[10,11]. 염을 사용한 화학처리는 열처리 이전에 행하며 셀룰로오스 초기 중량의 약 1~2 wt% 정도의 낮은 농도를 사용한다.

안정화공정으로부터 얻어지는 섬유 또는 직물의 특성은 사용된 직물의 크기 및 공정방법에 따라 차이가 있다. 즉, 일반 실험실 규모에서 batch식 공정을 통해 얻어지는 것과 상업용으로 scale-up된 batch식 공정을 통해 얻어지는 직물의 물성은 다를 수 있다[3]. 그러므로 공정장비의 규모가 다르므로 인해 발생할 수 있는 특성 차이는 최소화되어야 한다. 그러나 scale-up 공정에서 발생하는 인자를 직접 제어하는 것은 소요시간 측면은 물론 레이온 프리커서 직물의 비용 및 열처리공정 비용 등 경제적인 측면에서도 매우 비효율적이다. 따라서 scale-up 제조 규모에 적용하기 전에 실험실 규모에서 안정화에 필요한 최적의 인자들을 제어하기 위하여 다양한 공정을 시도하는 것은 대형 레이온직물의 안정화에 필요한 특성 제어, 공정시간, 공정비용 등 다각적인 측면에서 바람직하다[11,12].

따라서 안정화공정의 최적화에 대한 평가방법으로서 이들 각 공정에 의해 영향을 받을 수 있는 물리적, 화

학적, 열적 특성과 미세구조에 대한 자세한 연구를 통하여 구조-공정-물성의 상호관계에 대한 이해가 필요하다[13-15]. 본 연구에서는 이를 위하여 350°C에서 약 4 min 이내의 빠른 시간 동안 batch식 등은 안정화공정을 수행하고 안정화된 레이온직물의 화학조성, 물리적 특성, X-선 회절, 열안정성 그리고 직물의 미세구조에 미치는 초음파세척 및 화학전처리의 영향을 조사하고 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 레이온직물은 네덜란드의 Acordis사에서 제조된 레이온 yarn (Acordis T-700)을 8매주 자직(8 harness satin) 형태로 직조한 것이다. 안정화공정에 미치는 직물의 세척(cleaning) 영향을 살펴보기 위하여 행한 세척공정은 초음파세척기(ultrasonic bath)를 사용하여 증류수 내에서 35°C에서 약 2 h 동안 행하였다. 이후 직물의 물기를 털어 내고 약 60°C의 대류오븐에서 24 h 이상 건조하였다. 세척/건조 과정을 거친 직물의 일부에 대하여 H₃PO₄, Na₃PO₄, ZnCl₂, NH₄Cl 네 종류의 염을 사용하여 각각 화학전처리(chemical pre-treatment) 공정을 행하였다. 세척 및 화학전처리 공정이 배제된 조건에서는 이 과정을 생략하고 바로 열처리를 행하였다.

2.2. 튜브형 열처리로를 이용한 350°C에서 Batch식 안정화공정

본 실험에서 레이온직물은 가로 50 mm, 세로 60 mm 크기의 직사각형 모양으로 절단한 것을 사용하였다. 레이온직물의 초음파세척 유·무의 영향을 조사하기 위해 안정화공정 전에 직물을 세척하였다. 또한 직물의 미치는 화학전처리의 영향을 알아보기 위하여 레이온직물을 H₃PO₄, Na₃PO₄, ZnCl₂, NH₄Cl 네 종류의 염이 각각 1.0 wt%씩 수용액에 포함되어 있는 비커에 침지시켜 40°C에서 60 min 동안 dip-coating 시킨 후, 60°C의 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 여기서 60°C는 직물을 장시간 동안 건조시켰을 경우 레이온직물의 색상이 전혀 변하지 않고 유지되도록 하기에 적절한 온도이다. 열처리공정 전과 후의 섬유 상태를 육안으로 비교한 결과, 일반적으로 상아색의 레이온직물은 염 처리 후 연한 노랑색을 띠며 색깔이 다소 짙어졌다. 열처리 유·무의 영향을 비교하기 위하여 화학전처리를 하지 않은 레이온직물도 동일한 크기로 준비하여 사용하였다.

안정화공정은 stainless steel 재질로 이루어진 튜브형 Siliconit 열처리로(heat-treatment furnace)를 사용하여 350°C의 일정한 온도에서 레이온직물이 노출되는 시간을 변화시켜 가며 batch식으로 안정화공정을 수행하였다.

Figure 1. Lay-out of the tube-type heat-treatment furnace used in the stabilization process of rayon fabrics at 350°C.

그 이유는 연속식 안정화공정에서 사용되는 상대적으로 높은 온도영역에서 1~4 min 정도의 짧은 시간 내에 빠르게 안정화공정을 수행하는 동시에 화학처리제의 영향을 살펴보기 위함이다. 본 공정에 사용된 튜브형 탄화로의 내부 구조는 Figure 1에 자세히 묘사되었다. 튜브의 직경은 70 mm이고, 길이는 1,000 mm이며, 튜브 중간부분에 150 mm 길이의 가열구간(heating zone)이 있다. 튜브 양끝에 분위기가스의 유입과 유량의 조절이 가능하도록 고안되었다. 또한, 열처리로는 온도, 승온 속도, 승온단계, 체류시간 등의 열처리 공정인자의 제어가 가능하다. Figure 1의 우측에는 안정화공정 중에 가열구간과 비슷한 크기의 직사각형 모양의 흑연판(graphite plate)을 튜브형 열처리로의 가열구간 중앙에 위치하도록 조심스럽게 밀어 넣은 후 안정화공정을 수행하였다. 모든 안정화공정은 순환되는 공기분위기 하에서 수행하였다. 공정 중 생성되는 휘발가스는 외부로 자연 배기되었다.

2.3. 특성분석

2.3.1. 물리적 특성분석

등온 안정화공정을 행하기 전과 후에 대한 레이온직물의 치수변화 및 중량변화를 측정하였다. 안정화공정 전에 인식이 가능하도록 미리 표시한 레이온직물의 두 지점 사이의 치수를 기준으로 안정화 후 발생한 직물의 길이변화 및 너비변화를 버니어캘리퍼스를 사용하여

측정하였다. 안정화공정 동안 로 내부에서 발생하는 직물의 중량변화는 소수점 넷째 자리까지 측정이 가능한 분석저울을 사용하여 조사하였다.

2.3.2. 화학조성 분석

레이온직물과 안정화된 레이온직물의 화학조성을 조사하기 위하여 원소분석기(Elemental Analyzer, Elementar Vario EL, Elementar Analysensystem)를 사용하였다. 시료는 약 1,150°C의 고온에서 연소하여 각 시료로부터 생성된 가스로부터 C, H, N, S 함량을 분석하였다. 산소(O) 함량은 전체 100%에서 C, H, N, S 각각의 함량을 모두 더한 값을 뺀 값으로부터 예측하였다. 이 성분 이외의 극소량의 기타 성분은 무시하였다.

2.3.3. X-선 회절분석

안정화된 레이온직물의 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 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 였으며, step size는 $2\theta = 0.04^\circ$ 였다. Step 당 소요시간은 1 s였다. Continuous type scan mode가 적용되었으며, 사용된 radiation은 $K\alpha$ 였으며 targeting 소재는 Cu였다.

2.3.4. 열중량분석

안정화된 레이온직물의 열안정성에 미치는 초음파

세척 및 화학전처리 공정의 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer (TGA), TA4000, TA Instruments)를 사용하였다. 80 cm³/min의 건조 질소가스가 유입되는 불활성분위기에서 측정하였다. 모든 TGA 실험은 상온부터 900°C까지 10°C/min의 승온속도 조건에서 수행하였다.

2.3.5. 현미경 관찰

각 안정화공정 조건에서 얻어진 레이온직물의 직조 패턴에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, S-570, Hitachi)을 사용하였다. 측정에 사용한 모든 시편은 현미경 관찰 시 시편표면에 전하의 build-up 현상을 막고 이미지가 잘 얻어지도록 백금(Pt)으로 코팅하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중량감소와 열수축 변화

Figure 2(A)는 ‘as-received’ 레이온직물을 공기 중 350°C에서 약 1~4 min의 짧은 시간 동안 등온 안정화 공정으로부터 얻어진 레이온직물에 대하여 안정화공정 동안 로 내부에서 발생한 열수축률과 중량감소율을 조사한 결과이다. 안정화공정에 사용한 레이온직물의 크기는 100 × 50 mm였다. 직물의 치수감소는 안정화 시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하였다. 직물 열수축은 350°C에서 초기 2 min 동안 너비방향에서 약 4%, 길이방향에서 약 5% 가량 일어났으며, 4 min 경과 후 너비는 약 16%, 길이는 약 18%가 수축하였다. 반면 중량감소는 더욱 두드러지게 발생하였다. 초기 1 min 동안에는 최초중량의 약 17%가 발생하였으며, 1~3 min 사이에 65%까지 중량감소가 크게 일어났다. 이후 4 min까지는 약 12%가 추가로 감소하여 최종적으로 77%의 중량감소를 보여주었다. 결과적으로 세척과 화학전처리를 하지 않고 350°C에서 빠르게 등온 안정화공정을 수행할 경우 레이온직물은 상대적으로 큰 열수축 및 중량감소 거동을 나타낸다고 할 수 있다.

Figure 2(B)는 공기 중 350°C에서 안정화공정을 수행하기 전에 증류수를 이용하여 초음파세척하고 건조한 레이온직물에 대한 것이다. Figure 2(A)의 결과와 비교할 때, 안정화시간 동안 열수축률과 중량감소율이 더 작게 발생하였음을 알 수 있다. 특히 중량감소율은 4 min 경과 후 세척하지 않은 경우의 77%의 동일한 감소 값을 보여주었으나, 4 min 이전에서 측정된 중량감소율은 세척하지 않은 경우에 비해 세척한 경우가 30~50% 정도 낮았다. 또한 열수축률에서도 안정화 후 직물의 너비보다는 길이방향에서의 수축률 저하에 세척공정의 효과가 있었다. 그러나 세척/건조 과정을 거친 후 화학전

Figure 2. Dimensional and weight losses measured after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations without (A) and with (B) ultrasonic cleaning in the absence of chemical pre-treatment.

처리를 행한 경우에는 중량감소나 열수축 정도에 미치는 영향이 세척과정을 거치지 않은 경우와 크게 차이가 나지 않았다.

Figure 3은 Figure 2(A)에 사용한 레이온직물과 동일한 직물과 공정조건에서 안정화를 수행하였을 때 얻어지는 직물의 열수축률과 중량감소율에 미치는 네 종류의 화학전처리 영향을 보여준다. 화학전처리에 사용된 농도는 수용액 상태에서 각각 1.0 wt%였다. 열수축과 중량감소는 사용한 화학전처리제에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다. 전처리를 하지 않은 경우인 Figure 2(A)에 보여준 결과보다 전처리한 경우에는 초기 1분 동안 매우 두드러진 중량감소율(31~45%)과 열수축률(너비 0~12%, 길이 4~14%)을 나타내었다. 또한 전처리를 하지 않은 경우와 달리 350°C에서 초기 1~2 min 사이

Figure 3. Dimensional and weight losses measured after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations without cleaning and with various chemical pre-treatments. (A) H_3PO_4 , (B) Na_3PO_4 , (C) NH_4Cl , and (D) ZnCl_2 .

에 가장 큰 중량감소를 및 열수축률의 상승을 보여주었다. 2 min 경과 후 각 중량감소율을 비교하면, H_3PO_4 는 69%, Na_3PO_4 는 64%, NH_4Cl 은 67%, 그리고 ZnCl_2 는 73%였다. 2 min 경과 후 열수축률은 H_3PO_4 의 경우에는 너비 28%, 길이 30%, Na_3PO_4 의 경우에는 너비 10%, 길이 20%, NH_4Cl 은 너비 26%, 길이 24% 그리고 ZnCl_2 의 경우에는 너비 34%, 길이 27%를 나타내었다. 또한 네 경우 모두 2 min 이후에는 중량감소가 약 10% 전후에서 추가로 발생하고 열수축도 약 2~8% 정도 더 발생하였다.

따라서 사용한 전처리제는 모두 350°C에서 레이온직물의 안정화반응을 촉진시키며, 그 촉진효과는 350°C에서 초기 2 min 동안 가장 활발한 것으로 조사되었다. 레이온직물의 안정화반응 촉진제로서 그 세기를 나열

하면, 초기 중량감소 측면에서는 $\text{ZnCl}_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 순으로 크게 일어나며, 열수축 측면에서도 $\text{ZnCl}_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 순으로 발생하였다. 그러나 그 직물의 유연성 또는 drapability를 육안과 촉감으로 확인한 결과 Na_3PO_4 와 H_3PO_4 가 후속 열처리공정(2차 안정화 및 저온탄화)에 사용하기에 직물 상태가 가장 양호한 것으로 판단되었다. ZnCl_2 와 NH_4Cl 의 경우에는 안정화 후 얻어진 레이온직물이 다소 뻣뻣하고 취성(brittleness)을 띠고 있었다.

이 결과로부터 ‘as-received’ 레이온직물의 표면에 존재하는 불순물 또는 이물질이 안정화공정 중에 동반되는 화학반응을 촉진시키는 역할을 하였기 때문에 공정 전 직물을 세척한 경우보다 더 큰 중량감소와 열수축을 보였을 것으로 사료되었다. 직물을 세척한 후에 행하는

Figure 4. Dimensional and weight losses measured after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations with ultrasonic cleaning and various chemical pre-treatments. (A) H_3PO_4 , (B) Na_3PO_4 , (C) NH_4Cl , and (D) $ZnCl_2$.

화학전처리는 안정화과정 중 발생하는 화학반응을 촉진하는 역할을 하므로 섬유표면에 존재하는 불순물에 의한 반응촉진보다 안정화반응이 더욱 지배적으로 작용하였을 것으로 예측된다. 그러므로 세척 유·무에 관계없이 중량 감소와 열수축은 서로 유사한 거동을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 안정화과정 전 직물의 세척은 ‘as-received’ 레이온섬유의 표면에 존재하는 불순물 제거 및 화학전처리로부터 균일한 섬유의 표면 상태를 유지하는데 필요하다 판단된다.

레이온직물을 세척한 다음 화학전처리를 하고 안정화공정을 수행한 레이온직물의 열수축률과 중량감소율에 대한 결과는 Figure 4에서 보여준다. 직물 세척 후 화학전처리제의 사용은 350°C에서 초기 1 min 동안의 중량감소 및 열수축 증가에 영향을 주었으며, 1~2 min

사이에 가장 큰 변화를 보였다. 350°C에서 2 min 이후에 열수축과 중량감소 정도는 크지 않았다. 레이온직물을 세척한 후 행한 화학전처리가 안정화단계에서 진행되는 화학반응 촉진 역할을 비교해 보면, 중량감소율 측면에서는 $ZnCl_2 > NH_4Cl > H_3PO_4 > Na_3PO_4$ 순으로 증가하며, 열수축 측면에서는 직물은 너비방향과 길이방향 모두에서 $ZnCl_2 > NH_4Cl > H_3PO_4 > Na_3PO_4$ 순으로 크게 발생하였다. 세척 공정을 거친 경우에는 안정화 후 얻어진 레이온직물의 drapability 관점에서 Na_3PO_4 와 H_3PO_4 가 가장 양호한 것으로 판단되었다. 이는 다른 두 경우보다 상대적으로 작게 발생한 중량감소와 직물의 수축에도 그 원인이 있다고 여겨진다. 따라서 중량감소와 열수축 관점에서 350°C에서 단시간 등은 안정화반응 촉진에 바람직한 조건으로는 레이온 직물을 세척한 후

Figure 5. XRD peak patterns observed after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations without (A) and with (B) ultrasonic cleaning in the absence of chemical pre-treatment.

Na_3PO_4 또는 H_3PO_4 로 전처리하는 것이다.

3.2. X-선 회절 패턴 변화

Figure 5(A)는 ‘as-received’ 레이온직물을 세척하지 않은 상태로 화학전처리 없이 공기 중 350°C에서 1~4 min 동안 안정화시킨 후 관찰한 XRD 피크 변화를 보여 준다. 레이온직물의 XRD 피크는 350°C에서 1 min 동안 열처리 영향을 받아 $2\theta = 16.5^\circ$ 와 21.5° 에서의 피크가 더욱 뚜렷하게 나타났다. 안정화시간이 길어질수록 피크 높이가 현저하게 줄어들었음을 볼 수 있다. 350°C에서 4 min 동안의 열처리공정에서 두 특성 피크는 완전히 사라졌다. XRD 피크세기의 감소나 broadening 현상은 결정크기의 감소를 의미하며, 이는 셀룰로오스 구조에서 질서도가 감소되었거나 상실되었기 때문인 것으로

해석된다. 1 min, 2 min, 3 min의 경우 두 피크의 존재는 레이온 직물을 이루고 있는 섬유들이 이 온도와 시간 조건에서 셀룰로오스의 전형적인 결정구조를 그대로 유지하고 있음을 나타낸다. ‘As-received’의 XRD 결과와 비교할 때, 350°C에서 1~2 min 동안 열처리한 것의 2θ 값에서 피크세기가 더 커지고 sharpness도 더욱 뚜렷해지는 현상은 열처리 초반에 결정화도 및 결정크기가 증가하였다는 것을 의미한다. 따라서 350°C에서 단 시간 열처리가 안정화 초기단계에서 셀룰로오스 결정구조를 발달시키는 것으로 판단된다.

Figure 5(B)는 안정화공정 전 레이온직물을 세척한 후 350°C에서 1~4 min 동안 열처리시킨 후 얻어진 레이온직물에 대하여 XRD를 조사한 결과이다. 화학전처리는 행하지 않았다. 350°C에서 3 min까지는 열처리에 $2\theta = 16.5^\circ$ 와 21.5° 에서 나타나는 셀룰로오스의 전형적인 피크가 존재하고 있었다. 이 두 피크는 4 min 동안 열처리 시 사라졌다. 4 min에서 보여주는 $2\theta = 17^\circ$ 와 18° 부근에서의 broad한 피크가 형성된 것으로 보아 세척은 하였으나 화학전처리 과정을 거치지 않은 경우에는 350°C에서 4 min 동안의 열처리가 레이온직물의 안정화를 만족시키기에는 다소 미약한 것으로 사료되었다. 본 결과는 Figure 5(A)에서 보여준 세척하지 않은 경우에 비해 세척한 경우가 350°C에서 보다 오랜 시간 동안 셀룰로오스의 피크가 유지되고 있음을 나타내는 것이다. 즉, 안정화 시 동반되는 화학구조의 변화가 더 천천히 진행된다는 것을 암시하여 준다.

레이온직물을 네 종류의 염으로 화학전처리하고 공기 중 350°C에서 각각 1~4 min 동안 안정화공정을 행한 후 얻어진 직물에 대한 XRD 결과를 Figure 6에 나타냈다. Na_3PO_4 경우를 제외하고 H_3PO_4 , NH_4Cl 그리고 ZnCl_2 모두에서 350°C, 1 min 열처리 시 셀룰로오스의 전형적인 피크가 사라지고, $2\theta = 16.5^\circ$ 와 21.5° 의 두 피크가 합성된 모양을 보이면서 $2\theta = 19^\circ$ 부근에서 피크가 나타났다. 350°C에서 2 min 이상의 열처리는 $2\theta = 18^\circ$ 부근의 피크마저 사라지게 하고, $2\theta = 21.5^\circ$ 부근에서 새로운 작은 피크 또는 shoulder를 보여준다. 이 위치에서 XRD 피크는 안정화된 레이온섬유에서 전형적으로 나타난다.

각 화학전처리에 대한 XRD 피크를 비교하면, H_3PO_4 의 경우 $2\theta = 21.5^\circ$ 에서의 피크는 350°C, 2 min 후 형성되었다. Na_3PO_4 의 경우에는 셀룰로오스의 전형적인 피크가 350°C, 1 min까지는 유지되고 있으나 2 min 후 완전히 사라졌다. 그러나 2~4 min 동안에서 $2\theta = 21.5^\circ$ 에서의 피크는 완전히 형성되지 않고 $2\theta = 19^\circ \sim 20^\circ$ 부근에서 broad한 피크가 나타났다. 이는 다른 촉매에 비하여 Na_3PO_4 의 안정화 화학반응을 촉진시키는데 가장 느리게 작용한다는 것을 가리키는 것이다. NH_4Cl

Figure 6. XRD peak patterns observed after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations without cleaning and with various chemical pre-treatments. (A) H_3PO_4 , (B) Na_3PO_4 , (C) NH_4Cl , and (D) $ZnCl_2$.

1 min의 경우는 인산 1 min에 대한 결과와 유사하였고, 2 min의 경우에는 Na_3PO_4 2 min에 대한 결과와 유사하였다. 그러나 3 min과 4 min 열처리 후 얻어진 직물의 XRD에서는 인산과 같이, $2\theta = 21.5^\circ$ 부근에서의 피크가 관찰되었다. $ZnCl_2$ 의 경우 350°C에서 1 min 열처리는 인산 및 NH_4Cl 결과와 비슷하며 2 min 이상에서는 $2\theta = 21.5^\circ$ 에서의 피크가 나타났다. 따라서 XRD 결과에 근거하여 미세결정구조 변화에 따른 안정화공정 시 화학전처리에 의한 효과를 비교하면, 세척하지 않은 레이온직물의 경우 $ZnCl_2 > H_3PO_4 > NH_4Cl > Na_3PO_4$ 순으로 안정화공정을 촉진시키는 효과가 커지는 것으로 조사되었다.

레이온직물을 세척한 후 화학전처리를 하고 안정화공정을 수행할 XRD 결과는 화학전처리제에 따라

Figure 7에서 비교할 수 있다. XRD 패턴으로부터 레이온직물의 화학구조의 변화가 다소 느리게 진행되었음을 알 수 있다. 즉, Figure 6에서 세척하지 않은 경우에 비해 특히 350°C, 1 min의 경우 레이온섬유의 결정구조가 어느 정도 유지되고 있었음을 확인할 수 있다. Na_3PO_4 의 경우 350°C, 2 min까지도 $2\theta = 16.5^\circ$ 와 21.5° 에서의 피크가 존재하였다. 그리고 세척하고 안정화공정을 행하였을 경우 $2\theta = 21.5^\circ$ 에서 broad하게 나타나는 피크가 다소 낮은 시간조건에서 형성되었음을 관찰할 수 있다. 세척한 경우에 대한 네 종류의 전처리제가 안정화공정 동안 화학구조의 변화에 미치는 영향을 비교하면, $ZnCl_2 > NH_4Cl > H_3PO_4 > Na_3PO_4$ 순으로 커지는 것으로 판단된다. 이러한 XRD 결과에 의한 화학전처리 역할은 앞에서 언급한 중량감소와 열수축에 근거한

Figure 7. XRD peak patterns observed after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations with ultrasonic cleaning and with various chemical pre-treatments. (A) H_3PO_4 , (B) Na_3PO_4 , (C) NH_4Cl , and (D) $ZnCl_2$.

화학전처리 영향에 대한 결과와도 잘 일치하고 있다.

3.3. 화학조성 변화

Table 1과 Table 2는 350°C에서 1 min에서 4 min 동안 등은 안정화공정으로부터 얻어진 레이온직물에 대한 C, H, N, S, O 화학조성에 미치는 세척공정의 유·무 및 화학전처리 공정의 유·무 영향을 비교한 결과이다. 각 표에서 산소함량은 C, H, N, S 함량의 합을 총함량 100%에서 뺀 값으로부터 계산하였다. 레이온직물을 세척하지 않은 경우, 탄소함량은 안정화 전 38.9%에서 350°C에서 각각 안정화 후 약 5%에서 38%까지 증가하였다. 그 증가 정도는 열처리시간과 화학전처리제 종류에 따라 차이가 있다. 또한, 화학전처리를 한 후 열처리된 레이온직물은 전처리를 하지 않은 것보다 탄소함량이

크게 증가하였으며, 그 증가 정도는 안정화시간이 증가할수록 더욱 컸다. 원소분석 결과는 화학전처리가 350°C에서 2 min 이상 안정화하였을 때 탄소함량의 변화에는 크게 영향을 주지 않았음을 가리켜 준다. 다시 말하면, 대부분의 공정조건에서 탄소함량은 초기 2 min 이하에서 가장 크게 상승하였다고 볼 수 있다. 따라서 350°C에서 2 min 동안의 등은 안정화공정에서 얻어진 직물의 탄소함량을 전처리제별로 비교하면, $ZnCl_2$ (76.7%) > NH_4Cl (70.8%) > H_3PO_4 (66.9%) > Na_3PO_4 (65.1%) 순으로 증가하였다. 반면 수소함량은 열처리에 의해 조건에 따라 약 1~3% 정도 감소하였으며, 산소함량은 초기 54.5%에서 공정에 따라 크게 감소되었다. 화학전처리를 하지 않은 경우에는 350°C, 4 min 열처리 시 45% 정도로 낮게 감소한 반면, 화학전처리를 한 경우에는 사용한 촉매

Table 1. Chemical Compositions Measured after Isothermal Stabilization of Rayon Fabrics Processes at 350°C for Different Durations without Cleaning and with Various Chemical Pre-treatments

Chemical pre-treatment	Stabilization time (min)	C	H	N	S	O
No Treatment	0	38.85	6.39	0.25	0.33	54.51
	1	43.86	5.44	0.41	0.50	49.78
	2	49.23	5.24	0.37	0.39	44.77
	3	52.69	4.75	0.36	0.50	41.71
	4	47.57	6.32	0.44	0.43	45.24
Na ₃ PO ₄	1	48.49	5.99	0.39	0.43	44.70
	2	65.07	5.17	0.37	0.46	28.93
	3	71.01	4.60	0.40	0.34	23.66
	4	69.65	3.99	0.52	0.35	25.19
ZnCl ₂	1	52.05	4.12	0.35	0.28	43.20
	2	76.66	4.45	0.34	0.45	18.11
	3	73.41	4.17	0.32	0.42	21.69
	4	70.05	3.63	0.31	0.41	25.61
H ₃ PO ₄	1	54.31	4.39	0.32	0.58	40.40
	2	66.91	4.29	0.32	0.55	27.93
	3	68.55	4.81	0.37	0.41	25.86
	4	66.48	4.55	0.34	0.39	28.24
NH ₄ Cl	1	62.64	4.64	0.17	0.52	32.03
	2	70.81	3.52	0.24	0.44	25.00
	3	76.05	4.17	0.46	0.49	18.83
	4	76.26	4.37	0.60	0.46	18.31

에 따라 18~28% 정도까지 크게 낮아졌다.

Table 2는 세척한 후 동일한 조건에서 안정화공정을 행한 경우에 대한 결과이다. Table 1의 결과와 비교해 볼 때, 세척을 한 것이 하지 않은 것보다 안정화 후 레이온직물의 탄소함량을 향상시켜 주었다. 화학전처리를 하지 않은 경우에는 350°C에서 4 min 열처리한 후 안정화된 레이온직물의 탄소함량이 47.6%에서 68.4%로 약 44% 증가되었다. 또한 전처리한 경우에도 H₃PO₄는 66.5%에서 69.8%로 약 3%, Na₃PO₄는 약 70.0%에서 71.7%로 약 2%, NH₄Cl은 76.3%에서 77.1%로 약 1%, 그리고 ZnCl₂의 경우에는 70.1%에서 72.4%로 약 2% 향상시켜 주었다. 따라서 화학전처리 종류에 상관없이 안정화 공정 전 직물의 세척이 안정화 후 레이온직물의 탄소함량을 다소 증가시켜주었다. 이 역시 세척에 의해 섬유표면에 존재하였던 불순물이 제거되면서 전처리된 섬유가 안정화공정 중 반응을 촉진시키는 역할에 더욱 기여하였기 때문인 것으로 여겨진다.

3.4. 열안정성 변화

Figures 8(A)와 9는 세척하지 않고 350°C에서 시간을

달리하여 안정화한 레이온직물의 열안정성을 조사한 결과이다. 350°C에서 1 min 열처리한 레이온직물의 열안정성이 가장 낮았다. 화학전처리의 유·무에 관계없이 약 300°C 부근에서 중량감소가 크게 발생하였다. 화학전처리를 하지 않은 경우에는 총 질량의 약 80%가 추가적으로 더 감소하였으며, 열처리시간이 증가함에 따라 그 감소 정도는 줄어들었다. 350°C에서 4 min 동안의 열처리 후에 얻어진 직물도 약 400°C 이전에서 중량감소가 시작되어 900°C까지 약 30% 정도가 추가적으로 감소되었다. Figure 9에서 보여주는 바와 같이, H₃PO₄와 Na₃PO₄로 전처리를 하였을 경우에 350°C에서 2 min 이상 열처리한 직물의 열안정성 거동이 전처리를 하지 않고 350°C에서 4 min 동안 안정화한 직물과 거의 비슷하였다. H₃PO₄로 처리한 후 350°C에서 1 min 열처리한 직물의 열안정성이 Na₃PO₄로 동일조건에서 열처리한 것보다 다소 높은 이유는 앞의 원소분석 결과와 XRD 결과에서 보여주었듯이, H₃PO₄의 경우가 다소 높은 탄소함량을 지니고 있고 미세 결정구조도 안정화된 구조에 더 가깝게 형성되었기 때문이다. 또한 로 내 부에서 열수축률과 중량감소율도 H₃PO₄의 경우 다소

Table 2. Chemical Compositions Measured after Isothermal Stabilization Processes of Rayon Fabrics at 350°C for Different Durations with Ultrasonic Cleaning and with Various Chemical Pre-treatments

Chemical pre-treatment	Stabilization Time (min)	C	H	N	S	O
No Treatment	1	43.26	4.61	0.27	0.44	51.42
	2	46.55	4.38	0.27	0.57	48.23
	3	53.03	4.33	0.28	0.60	41.76
	4	68.35	4.78	0.35	0.73	45.34
Na ₃ PO ₄	1	48.95	4.90	0.31	0.64	45.20
	2	66.56	4.59	0.34	0.63	27.89
	3	75.48	4.37	0.32	0.51	19.32
	4	71.65	4.31	0.30	0.57	23.17
ZnCl ₂	1	56.57	4.27	0.27	0.48	38.40
	2	75.56	4.68	0.33	0.60	18.84
	3	72.11	4.43	0.31	0.57	22.58
	4	72.43	4.22	0.31	0.54	22.50
H ₃ PO ₄	1	54.32	4.27	0.31	0.55	40.56
	2	71.62	4.74	0.39	0.61	22.65
	3	71.70	4.44	0.32	0.42	23.12
	4	69.81	4.62	0.34	0.56	24.68
NH ₄ Cl	1	54.37	4.60	0.54	0.49	40.01
	2	72.63	4.70	0.33	0.43	21.91
	3	73.57	4.47	0.42	0.42	21.13
	4	77.13	3.95	0.45	0.35	18.12

(A)

(B)

Figure 8. TGA curves measured after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations without (A) and with (B) ultrasonic cleaning in the absence of chemical pre-treatment.

높게 나타난 것도 이러한 결과를 잘 뒷받침해주고 있다.

Figure 8(B)는 레이온직물을 안정화공정 전에 세척한

경우이다. 세척한 것이 세척하지 않은 것보다 TGA 결과에서 열안정성이 상대적으로 다소 낮은 것으로 관찰되었다. 이는 앞에서 보여준 직물의 열처리로 내부에서

(A)

(B)

Figure 9. TGA curves measured after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations without ultrasonic cleaning and with H_3PO_4 (A) and Na_3PO_4 (B) pre-treatments.

발생한 중량감소와 열수축이 세척한 경우에 더 작게 발생하였기 때문이다. 이는 TGA 측정 중 다시 200°C 이상의 측정온도에 직물이 노출되었을 경우, 중량감소가 추가적으로 더 발생할 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 사실은 Figure 10에서 보여주는 H_3PO_4 와 Na_3PO_4 의 열안정성 거동에서도 찾아볼 수 있다. 따라서 세척의 유·무가 열안정성 거동에 직접적으로 영향을 미치기 보다는 열처리과정 중에 열수축률과 중량감소율에 영향을 준 것이 TGA 측정 시 열적 거동에 반영되었기 때문이라 여겨진다. 그러나 세척 유·무에 관계없이 H_3PO_4 및 Na_3PO_4 를 이용한 화학전처리는 1차 안정화를 거친 레이온직물의 열안정성 향상에 기여하며 H_3PO_4 가 Na_3PO_4 보다 더욱 효과적이라는 것은 분명하다.

(A)

(B)

Figure 10. TGA curves measured after isothermal stabilization processes of rayon fabrics at 350°C for different durations with ultrasonic cleaning and with H_3PO_4 (A) and Na_3PO_4 (B) pre-treatments.

3.5. 직조 형태 변화

Figure 11은 세척하지 않고 350°C에서 1 min과 4 min 동안 각각 열처리한 후 얻어진 레이온직물의 texture를 SEM을 사용하여 20배율에서 관찰한 사진이다. 먼저 상단의 열처리하기 전의 사진과 비교할 때, 하단에 보여주는 안정화 후 직물의 섬유 면밀도는 크게 증가하였다. 안정화 초기 1 min보다는 4 min 동안 안정화된 레이온직물의 면밀도가 더욱 증가하였음을 확인할 수 있다. 또한 H_3PO_4 나 Na_3PO_4 로 전처리한 경우 레이온직물의 texture가 더욱 조밀해졌음을 볼 수 있다. 레이온직물을 세척한 후 350°C에서 1 min과 4 min 동안 각각 안정화한 경우인 Figure 12에서는 직물을 구성하고 있는 섬유

Figure 11. SEM photographs observed before (A) and after (B) isothermal stabilization of rayon fabrics at 350°C for different durations without cleaning and without and with chemical pre-treatments.

필라멘트들의 꼬임과 유연함이 관찰되었다. 그러한 현상은 4 min 동안의 안정화 후에도 texture는 그대로 유지되었다. 동일하게 20배율로 관찰한 결과에서 안정화 시간이 긴 것이 그렇지 않은 것보다 더욱 조밀한 texture를 보여주었다. 이는 앞서 언급한 안정화과정 중에 동반되는 심각한 중량감소와 열수축 현상 때문이다. 각각의 섬유필라멘트의 직경도 크게 감소되었음을 SEM을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 세척의 유·무에 따라 안정화 후 얻어진 직물의 패턴에도 세척한 것이 하지 않은 것보다 다소 균일한 직물구조를 보여주고 있다.

4. 결 론

1) 350°C에서 4 min 이내로 빠르게 등은 안정화과정 후 얻어지는 레이온직물의 중량감소와 열수축을 최소화하고 안정화반응을 촉진시키기 위하여 안정화과정 수행 전에 레이온직물을 먼저 초음파 세척한 후 Na_3PO_4 또는 H_3PO_4 로 전처리 하는 것이 바람직하다.

2) XRD 결과에 근거하여 미세결정구조 변화에 따른 안정화과정 시 화학전처리에 의한 효과를 비교하면, 세척하지 않은 레이온직물의 경우 $\text{ZnCl}_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 순으로 안정화공정을 촉진시키는 효과가 커지는 것으로 조사되었다. 세척한 경우에는 $\text{ZnCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 순으로 안정화 공정의 미세구조 변화에 영향을 주는 것으로 판단된다.

Figure 12. SEM photographs observed before (A) and after (B) isothermal stabilization of rayon fabrics at 350°C for different durations with ultrasonic cleaning and without and with chemical pre-treatments.

3) 안정화과정 전에 레이온직물을 세척한 것이 하지 않은 것보다 안정화 후 레이온직물의 탄소함량을 향상시켜 주었다. 화학전처리를 한 후 안정화된 레이온직물은 전처리를 하지 않은 것보다 탄소함량이 크게 증가하였으며, 증가 정도는 안정화시간이 증가할수록 더욱 컸다. 대부분의 안정화과정 조건에서 탄소함량은 초기 2 min 이하에서 가장 크게 상승하였다.

4) 화학전처리의 유·무에 관계없이 약 300°C 부근에서 안정화된 레이온직물의 중량감소가 크게 발생하였다. 350°C에서 1 min 안정화한 레이온직물의 열안정성이 가장 낮았다. 레이온직물을 세척하고 안정화공정을 한 것이 세척하지 않은 것보다 안정화 후 레이온직물의 열안정성이 상대적으로 다소 낮은 것으로 조사되었다. 또한 세척 유·무에 관계없이 H_3PO_4 또는 Na_3PO_4 를 이용한 화학전처리는 안정화를 거친 레이온직물의 열안정성 향상에 기여하며 H_3PO_4 가 Na_3PO_4 보다 더욱 효과적이었다.

5) 안정화 후 레이온직물의 면밀도는 크게 증가하였다. 그리고 안정화시간 1 min보다는 4 min 동안 안정화된 레이온직물의 면밀도가 더욱 증가하였다. 레이온직물을 세척한 후 350°C에서 등은 안정화한 경우 직물을 구성하고 있는 섬유필라멘트들의 꼬임과 유연함이 확인되었다. 또한 안정화 후 얻어진 직물의 패턴도 초음파세척한 것이 하지 않은 것보다 다소 균일한 경향을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. M. M. Tang and R. Bacon, *Carbon*, **2**, 211 (1964).
2. R. Bacon and M. M. Tang, *Carbon*, **2**, 221 (1964).
3. C. Cho, D. Cho, J. K. Park, and J. Y. Lee, *J. Adhes. Interface*, **14**, 21 (2013).
4. S. B. Yoon, C. W. Cho, D. Cho, J. K. Park, and J. Y. Lee, *Carbon Lett.*, **9**, 308 (2008).
5. J. V. Duffy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 715 (1971).
6. W. K. Tang and W. K. Neill, *J. Polym. Sci.: Part C*, **6**, 65 (1964).
7. A. Broido and M. A. Nelson, *Combust. Flame*, **24**, 263 (1975).
8. F. Shafizadeh and A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1431 (1979).
9. Y. Sekiguchi, J. S. Frye, and F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3513 (1983).
10. S. B. Yoon, D. Cho, and J. K. Park, *Polymer (Korea)*, **29**, 211 (2005).
11. C. W. Cho, D. Cho, J. K. Park, and J. Y. Lee, *J. Adhes. Interface*, **11**, 15 (2010).
12. A. E. Lipska and F. A. Wodley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 851 (1969).
13. A. Basch and M. Lewin, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **11**, 3071 (1973).
14. K. Gurudatt and V. S. Tripathi, *Carbon*, **36**, 1371 (1998).
15. Q.-L. Wu and D. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 754 (2003).