

## 탄소섬유용 레이온섬유의 안정화공정 후 중량, 직경 및 열안정성에 미치는 인계 난연제의 영향

윤성봉 · 조동환<sup>†</sup> · 박종규\*

금오공과대학교 고분자공학과, \*국방과학연구소 복합재료연구소

(2005년 1월 10일 접수, 2005년 2월 28일 채택)

## Effect of Phosphorous-Based Flame Retardants on the Weight, Diameter, and Thermal Stability after Stabilization Processes of Rayon Fibers for Carbon Fibers

Sung Bong Yoon, Donghwan Cho<sup>†</sup>, and Jong Kyoo Park\*

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

\*Composites Research Lab., Agency for Defense Development,

P. O. Box 35-4, Daejeon, Korea

(Received January 10, 2005; accepted February 28, 2005)

**초록 :** 안정화공정은 선구물질(precursor) 섬유를 화학적, 물리적, 열적 그리고 구조적으로 안정한 탄소섬유로 전환 시키는데 반드시 필요한 공정이다. 특히, 400 °C 이하에서 행하는 안정화공정 단계에서 발생하는 심각한 중량감소와 열수축을 동반하는 레이온섬유의 경우 그 중요성은 더욱 강조된다. 레이온섬유의 안정화공정은 안정화온도뿐만 아니라 승온속도, 화학처리, 분위기가스 등 공정인자에 중요하게 의존한다. 본 연구에서는 안정화공정 승온속도 및 세 종류의 인계 난연제 처리의 유·무 및 농도 변화에 따라 얻어진 레이온섬유에 대하여 안정화공정 동안 열처리로 내부에서 발생하는 중량감소, 섬유직경 변화 그리고 안정화공정을 거친 레이온섬유의 열안정성을 조사하였다. 레이온섬유의 중량, 직경 및 열안정성은 승온속도 및 난연제 종류와 함량에 의존하였으며, 3 vol% 이하의 농도에서 인산으로 전처리하여 안정화공정을 수행하는 것이 레이온섬유에 대하여 후속 탄화공정을 준비하기에 가장 적절할 것으로 판단되었다.

**Abstract:** Stabilization process is absolutely necessary to convert the precursor fibers into chemically, physically, thermally and structurally stable carbon fibers. Especially, it is critically important for rayon fibers experiencing severe weight loss and thermal shrinkage occurring at the stabilization stage below 400 °C. The stabilization of rayon fibers strongly depends not only on stabilization temperature but also on heating rate, chemical pre-treatment, atmosphere, and so on. In the present study, the weight loss, fiber diameter change occurred in the furnace during the stabilization process for rayon fibers produced with various heating rates and in the absence and presence of phosphorous-based flame retardants and the thermal stability of the stabilized fibers were investigated. The result indicates that the weight, diameter and thermal stability of the rayon fibers are significantly affected by the type and amount of the flame retardant used. It is also suggested that the pre-treatment of rayon fibers with a concentration lower than 3 vol% of phosphoric acid is most desirable for further carbonization process of stabilized rayon fibers.

**Keywords:** rayon fiber, stabilization process, weight loss, fiber diameter, thermal stability, carbon fiber.

### 1. 서론

레이온계 탄소섬유의 물성은 안정화공정 및 탄화공정 중에 적용되는 열처리온도, 승온속도, 승온단계, 섬유표면의 화학처리 및 분위기가스 등 여러 가지 공정인자에 따라 그 구조와 물성은 크게 달라질 수 있다.<sup>1,2</sup> 안정화공정은 폴리아크릴로니트릴계 또는 핏치계 탄소섬유에 대하여도 공통적으로 행하는 열처리단계로, 특히 레이온계 탄소섬유에서는 가장 중요한 핵심 공정이다.<sup>3,4</sup> 일반적으로 레이온섬유의 열처리과정 동안 경험하는 심각한 화학적, 물리적 변화

는 주로 안정화공정에서 발생된다. 그러므로 이 공정은 출발 선구물질(precursor) 섬유가 안정화섬유를 거쳐 탄화공정 과정에서 보다 높은 열처리온도에 노출되어도 화학적, 물리적으로 안정한 구조를 유지하도록 하는데 반드시 필요한 과정이다.

레이온섬유의 안정화공정은 통상적으로 400 °C 이하의 열처리온도 영역에서 행하며 주요 열분해는 약 70~90%의 중량감소와 함께 두드러진 열수축이 동반되는 210~320 °C 사이에서 발생한다.<sup>5,7</sup> 열분해과정 동안 중량 감소, 섬유직경 감소, 섬유밀도 및 미세구조같은 물리적 변화와 함께 화학구조의 변화도 크게 발생한다. 또한, 그 변화 정도는 출발섬유의 선택, 난연제 및 촉매를 이용한 화학적 전처리, 안정화공정 조건 및 가스분위기 등에 크게 의존한다.<sup>8-10</sup> 일반

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: dcho@kumoh.ac.kr

적으로 열처리온도가 높을수록 그리고 승온속도는 낮을수록 섬유에 존재하는 탄소성분은 증가하는 반면 산소성분은 감소한다. 섬유 필라멘트의 길이나 직경은 감소하고 직물의 가로, 세로 및 두께는 수축하므로 열처리과정 중에 선구물질 섬유의 중량 감소가 가장 두드러지게 발생한다. 다른 탄소섬유 선구물질 섬유보다 레이온 선구물질 섬유의 경우에 이러한 화학적, 물리적 현상이 더욱 큰 것은 잘 알려져 있다.<sup>11</sup> 그러므로 안정화공정에 영향을 미칠 수 있는 공정인자에 대한 적절한 제어 및 최적 조건의 선정이 필요하다.

따라서, 본 연구의 목적은 필라멘트 형태의 레이온섬유에 대하여 안정화공정을 행하기 전과 후의 열처리로 내부에서 발생하는 중량 감소와 섬유직경에 미치는 서로 다른 난연제 종류 및 농도, 그리고 안정화공정에 사용된 승온속도 조건의 영향을 조사하는 것이다. 또한, 안정화공정을 마친 레이온섬유에 대한 열안정성을 열중량분석기를 사용하여 관찰하였다. 이는 탄소섬유 제조를 위하여 안정화공정에 이어 후속으로 불활성분위기 조건에서 수행하는 탄화공정에 필요한 열특성 정보를 얻기 위함이다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에서는 네덜란드의 Acordis사에서 제조된 레이온 선구물질 섬유 yam(Acordis T-700)을 사용하여 안정화공정을 수행하였다. 안정화과정 동안 발생하는 레이온섬유의 중량변화, 섬유직경 그리고 안정화 후 섬유의 열안정성에 미치는 화학전처리의 영향을 조사하기 위하여 안정화공정을 수행하기 전에 다음과 같은 세 종류의 인계 난연제로 레이온섬유의 표면을 처리하였다. 즉, 인산(phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 덕산화학㈜), 3-(hydroxylphenyl phosphinyl)propanoic acid (HIRETAR-205, H-205, (주)KOLON), 그리고 FR-SH(Flame Retardant-Special Hard) ((주)태화산업). 첫째, 인산은 잘 알려진 난연성 유기물 중의 하나이며 필요한 농도에 따라 수용액 상태로 희석하여 사용하였다. 둘째, H-205는 폴리에스터 섬유가공에 사용되는 인계 난연제로서 백색 결정성 분말이며 인을 약 14% 이상 함유하고 있다. 수용성이며 고온에서 섬유의 변색 및 산화에 의한 물성 변화를 억제하는 효과가 있다. 셋째, FR-SH는 역시 폴리에스터 섬유용 유기인산염계 난연제로서 무색 투명한 수용성 액체이고 비교적 소량으로도 우수한 난연 성능을 나타낸다. 또한, 전처리 시 섬유의 성능저하나 물성의 변화를 최소화하고 고온처리가 가능할 정도로 내열성이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 이에 대한 화학구조는 제공사에 의해 공개되지 않았다. 인산과 FR-SH는 각각 0, 1, 3, 5, 10 vol% 농도 그리고 H-205는 0, 1, 3 vol% 농도에서 사용하였다. 레이온 선구물질 섬유다발에 각 난연제를 포함하는 수용액이 충분히 스며들 수 있도록 dip-coating 방법으로 약 1시간 동안 침지시키고 오븐에서 약 6시간 동안 건조시킨 후 안정화공정을 행하였다.

### 2.2 안정화공정(Stabilization Process)

여러 다발의 섬유 필라멘트에 대한 안정화공정은 스테인레스스틸 재질로 이루어진 튜브형 Siliconit 열처리로(heat-treatment furnace)를 사용하여 안정화 처리에 적절한 온도범위 내에서 승온속도를 변화시켜 가며 수행하였다. 열처리로 튜브의 직경은 70 mm이고, 길이는 1000 mm이며, 튜브 중간 부분에 150 mm 길이의 가열구간(heating zone)이 있다. 열처리로는 안정화를 위한 온도, 승온속도, 승온단계, 체류시간, 분위기가스 등의 열처리 공정인자의 제어가 가능하도록

고안되었다. 레이온섬유의 안정화는 길이 150 mm, 너비 60 mm, 두께 7 mm 크기의 두 개 흑연판(graphite plate) 사이에 위치한 상태에서 공정을 수행하였다. 흑연판의 사용은 흑연판 자중에 의해 섬유에 가해지는 압력 효과를 이용하여 안정화과정 중에 레이온 선구물질 섬유에서 발생하는 웨이브(wave)를 방지하고 열수축을 다소 억제하기 위함이다. 열처리 전에 두 흑연판 사이에 가지런히 놓여진 레이온섬유 다발을 튜브형 열처리로의 가열구간 중앙에 위치하도록 조심스럽게 밀어 넣은 후 안정화공정을 행하였다.

안정화온도는 400 °C이었으며, 150, 175 및 200 °C/h의 세 종류의 승온속도가 적용되었다. 본 실험에서 모든 안정화공정은 공기분위기에서 행하였으며, 안정화온도를 거친 섬유는 400 °C에서 체류시간 없이 상온까지 자연냉각되었다.

### 2.3 분석

각 안정화공정을 행하기 전과 후에 열처리로 내부에서 발생한 레이온섬유의 중량변화는 소수점 넷째자리까지 측정이 가능한 화학분석 저울을 사용하여 조사하였다. 섬유 필라멘트의 직경변화는 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-5900)을 사용하여 관찰하였다. 레이온섬유의 단면은 불규칙한 형상을 보이고 있기 때문에 측정 방향에 따라 다소의 차이를 초래할 수 있으므로 섬유직경은 수십 개의 단일 필라멘트(single filament)를 측정한 결과를 평균하여 얻었다.

안정화공정 후 얻어진 레이온섬유의 열안정성에 미치는 안정화공정 승온속도와 난연제 처리 유·무 및 함량의 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 951, Du Pont)를 사용하여 50 cc/min의 건조 질소가스가 유입되는 불활성 분위기에서 측정하였다. 모든 TGA 실험은 상온부터 800 °C까지 10 °C/min의 승온속도 조건에서 수행하였다. 각 시료의 열적 거동을 해석하기 위하여 DTG(derivative thermogravimetry) 곡선도 조사하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 중량변화에 미치는 영향

Figure 1은 안정화공정 시 사용된 세 종류의 승온속도 조건에서 얻어진 안정화섬유의 중량감소에 미치는 인계 난연제 처리의 유·무와 종류에 대한 영향을 보여주는 결과이다. 안정화공정은 공기분위기에서 행하였으며 온도는 400 °C, 난연제 농도는 각각 1 vol% 이었다. 안정화공정을 공기 중에서 행한 이유는 반응성 분위기의 존

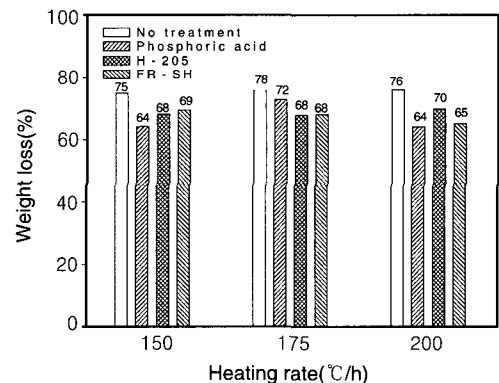


Figure 1. Weight losses of the rayon fibers untreated or treated with different flame retardants of 1 vol%, occurring during stabilization process to 400 °C at different heating rates.

재가 레이온섬유 열분해 시 타르(tar) 형성을 억제하고 탈수반응을 촉진시키기 때문이다. 안정화공정 후 난연제 처리를 하지 않은 레이온섬유의 중량감소율이 70% 이상인 것은 일반적으로 레이온섬유는 400 °C 이하에서 3단계의 물질변환 과정을 거치면서 화학구조 변화와 함께 심각한 중량감소를 동반하는 열수축이 발생하기 때문이다. 약 150 °C 이하에서는 섬유에 흡수되었던 수분이 제거되고, 약 240 °C까지는 분자내 탈수반응이 일어나면서 C=O 및 C=C 결합이 형성되며, 240~400 °C 사이에서는 본격적인 열분해가 일어나면서 타르, H<sub>2</sub>O, CO 및 CO<sub>2</sub> 가스가 다량 배출된다. 각 승온속도에서 난연제 처리를 하지 않고 얻어진 안정화섬유보다 난연제로 전처리한 후 행한 안정화공정에서 얻어진 레이온섬유의 중량감소가 약 6~12% 정도 줄어들었음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 난연제의 처리가 안정화 후 남아있는 전체 섬유수율에서 타르 양을 감소시키고 숯(char) 함량을 증가시키기 때문이다. 난연제로 처리되지 않은 경우보다 각 난연제로 처리된 경우 모두 중량감소 억제효과가 향상되었다. 그러나 본 실험으로부터 얻은 중량감소 결과에서 세 난연제 중 어느 것이 상대적으로 더 우수하다고 명확하게 결론짓기에는 다소 어려움이 있다.

Figure 2는 세 종류 난연제의 농도가 400 °C 열처리온도까지 150 °C/h의 동일한 승온속도로 공기분위기 하에서 안정화시켰을 때 얻어진 레이온섬유의 중량감소에 미치는 영향을 보여준다. 열처리를 전혀 하지 않은 경우보다 난연제로 전처리한 경우에 안정화된 레이온섬유의 중량감소가 줄어들었다. 난연제의 농도가 증가할수록 인산의 경우에는 중량감소가 64%에서 56%로, FR-SH의 경우에는 69%에서 60%로 감소하였다. 그리고 H-205를 사용하였을 때는 1~3 vol%에서 66~68%의 상대적으로 다소 큰 중량감소를 나타내었다. 농도 대비에 따른 난연제 효과는 3 vol% 이하의 낮은 농도가 그 이상의 높은 농도보다 상대적으로 더 크게 작용한 것으로 판단된다. 또한, 난연제 함량이 증가함에 따라 안정화공정 후 얻어진 섬유의 취성(brittleness)이 더욱 커지는 것을 육안으로도 확인할 수 있었다. 따라서 약 3% 이하의 농도에서 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다. 그리고 안정화섬유에 취성이 있으면 후속 탄화공정 후 얻어지는 탄소섬유 역시 취성이 있을 수 있으므로 안정화공정에 기여하는 범위 내에서 더욱 낮은 농도에서의 사용이 권장된다.

### 3.2 섬유의 직경에 미치는 영향

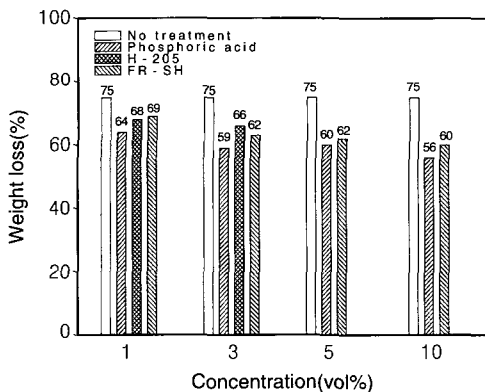


Figure 2. Weight losses of the rayon fibers untreated or treated with different flame retardants and concentrations, occurring during stabilization to 400 °C at 150 °C/h.

Figure 3은 안정화공정 시 사용한 승온속도에 따른 레이온섬유 필라멘트의 평균직경 변화를 보여준다. 모든 승온속도에서 가장 두드러진 사실은 난연제로 전처리한 필라멘트의 평균직경의 감소가 처리하지 않은 것보다 크게 줄어들었다는 것이다. 난연제를 사용하지 않았을 때 승온속도가 느릴수록 레이온섬유의 직경은 약 6 μm 이하까지 감소하였다. 안정화공정이 완료된 후에도 불규칙한 섬유단면은 그대로 유지하고 있었으나 섬유표면은 다소 손상된 것을 확인할 수 있었다. 난연제로 전처리하고 안정화된 섬유의 직경이 처리하지 않은 것에 비해 승온속도에 따라 약 15~60% 정도 크게 나타났다. 처리하지 않은 섬유의 직경은 승온속도가 150 °C/h로 가장 느릴 때 가장 크게 줄어들었음을 알 수 있다. 반면, 난연제로 처리된 섬유의 직경은 승온속도에 크게 영향을 받지 않았다. 따라서, 난연제의 사용은 레이온섬유의 안정화공정 속도 및 효율성을 고려할 때 상대적으로 빠른 승온속도가 더욱 바람직할 것으로 예상된다. 또한, 세 종류 난연제 중 섬유직경의 감소 억제에 인산이 상대적으로 보다 효율적으로 기여하는 것으로 판단된다.

Figure 4는 난연제의 농도변화에 따른 안정화 레이온섬유의 직경 변화를 보여주는 결과이다. 수용액에 포함되어 있는 난연제 1 vol%로부터 10 vol%까지의 농도영역에서 안정화된 레이온섬유의 직경은 두드러진 변화없이 약 8.7~9.8 μm의 크기를 갖는 것으로 관찰

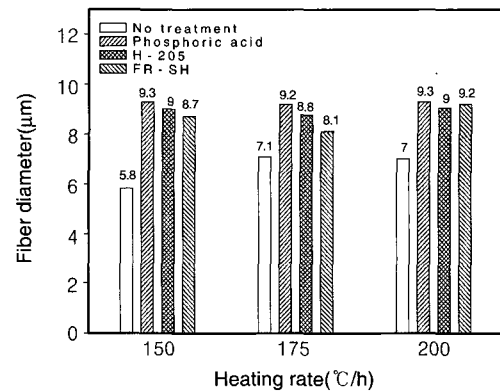


Figure 3. A comparison of average diameters of the rayon fibers untreated or treated with flame retardants of 1 vol% and then stabilized to 400 °C at different heating rates.

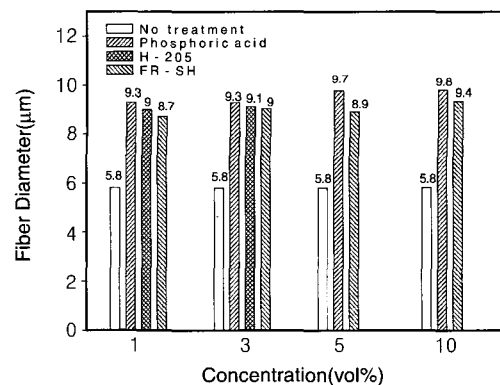


Figure 4. A comparison of average diameters of the rayon fibers untreated or treated with flame retardants and concentrations and then stabilized to 400 °C at 150 °C/h.

되었다. 즉, 1~3 vol%의 상대적으로 낮은 농도를 사용하여 안정화 처리를 하여도 레이온섬유의 직경이 크게 감소되는 현상을 방지할 수 있음을 제시하여 준다. 그리고 인산처리의 경우 섬유직경이 상대적으로 다소 크게 유지됨을 확인할 수 있었다. 인산의 농도가 증가함에 따라 섬유의 평균직경은 약 9.2~10.1  $\mu\text{m}$  범위를 나타내었다. 세 종류의 난연제 중 인산으로 전처리하여 레이온섬유를 안정화시켰을 때가 상대적으로 가장 높은 섬유직경을 유지하였음을 알 수 있다. 또한, 난연제를 사용하였을 때 안정화된 섬유의 단면이 열처리과정에서 손상되지 않았다. 이러한 레이온섬유의 직경변화는 앞에서 보여준 안정화 과정에서 발생한 섬유의 중량감소 변화와 서로 일치하는 결과이다. 사용된 세 종류의 난연제는 모두 레이온섬유의 타르 형성을 감소시키는데 기여한 것이 분명하다. 일반적으로 인계 난연제가 레이온섬유의 안정화에 작용하는 반응 메커니즘은 아직 분명히 밝혀지지 않았으나 난연제 종류에 따라 서로 다를 것으로 예상된다.

3.3 열안정성에 미치는 영향

Figure 5는 공기분위기 하에서 400  $^{\circ}\text{C}$ , 150  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 의 안정화공정 조건에서 얻어진 레이온섬유의 열안정성에 미치는 난연제 종류의 영향을 보여준다. Figure 5의 하단부는 DTG 곡선을 나타낸다. 사용한 난연제 농도는 3 vol%로 동일하였다. 난연제 처리를 하지 않은 것보다 처리한 것의 500  $^{\circ}\text{C}$  이전에서의 중량손실이 더욱 크게 발생하였다. 이는 섬유표면에 처리된 일정량의 난연제가 열분해 반응을 동반하면서 휘발되기 때문이다. 약 120  $^{\circ}\text{C}$  이전에 관찰되는 초기 중량감소

는 안정화과정에서 형성된 섬유표면에 존재하는 주로 산소를 포함하고 있는 화학관능기가 섬유표면으로부터 이탈되면서 발생하는 현상과 시편 준비과정에서 도입될 수 있는 소량의 수분이 제거되면서 초래된 것으로 판단된다. TGA 결과는 난연제의 사용이 레이온섬유의 표면에 더 많은 관능기를 형성하여 안정화공정을 촉진시키는데 기여한다는 것을 간접적으로 제시하여 준다.

400  $^{\circ}\text{C}$  부근에서부터 2차적으로 발생한 중량감소는 측정에 사용된 안정화섬유가 400  $^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리된 것이기 때문이다. 따라서 그 이상의 온도에서 섬유의 열분해 반응이 진행되면서 휘발성분이 추가적으로 발생한다. 처리한 경우에는 난연제 종류에 관계없이 약 500  $^{\circ}\text{C}$  이전에서 안정화섬유의 열안정성은 거의 유사하다는 것을 보여준다. 약 500  $^{\circ}\text{C}$  이후의 열적 거동을 살펴보면, 인산과 FR-SH의 경우 난연제 처리를 하지 않은 것보다 다소 높은 열안정성을 보인 반면, H-205의 경우에는 오히려 낮은 안정성을 나타내었다. DTG 결과를 보면, 인산의 사용은 500  $^{\circ}\text{C}$  이후의 중량감소 속도가 가장 빠르게 일어나는 온도를 559  $^{\circ}\text{C}$ 에서 533  $^{\circ}\text{C}$ 로 약 26  $^{\circ}\text{C}$  가량 낮추는 반면, H-205와 FR-SH는 약 10~20  $^{\circ}\text{C}$  씩 증가시켜 주는 것으로 조사되었다. 또한 800  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 얻어진 탄소수율은 인산의 경우가 상대적으로 높은 것으로 나타났다.

레이온섬유 표면을 인산으로 전처리한 후 안정화공정을 행하여 얻은 레이온섬유에서 500  $^{\circ}\text{C}$  이후의 중량손실이 가장 빠르게 진행되는 온도가 상대적으로 낮다는 사실은 다른 두 난연제보다 인산이 레이온섬유의 탄화공정 촉진제로서 효과적으로 작용할 수 있다

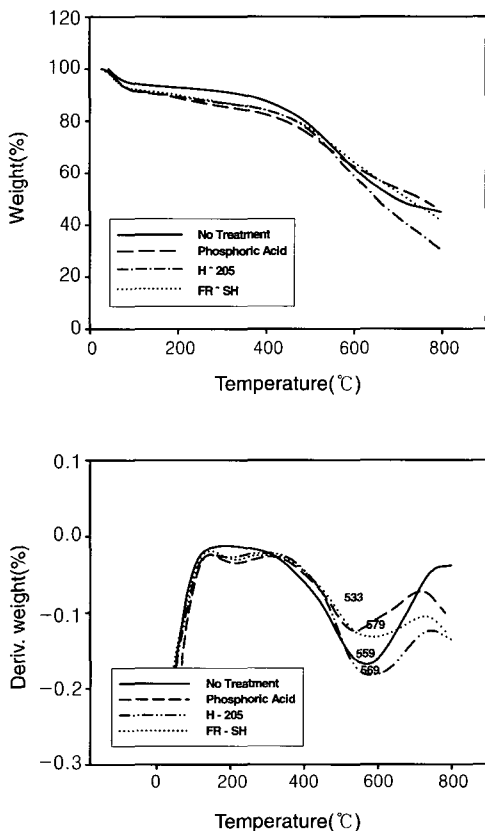


Figure 5. TGA(top) and DTA(bottom) thermograms measured in  $\text{N}_2$  for the stabilized rayon fibers without and with flame retardant treatments.

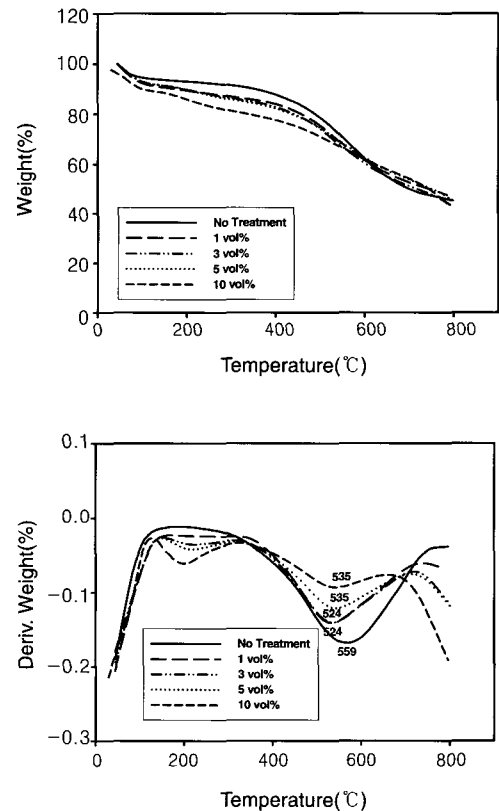
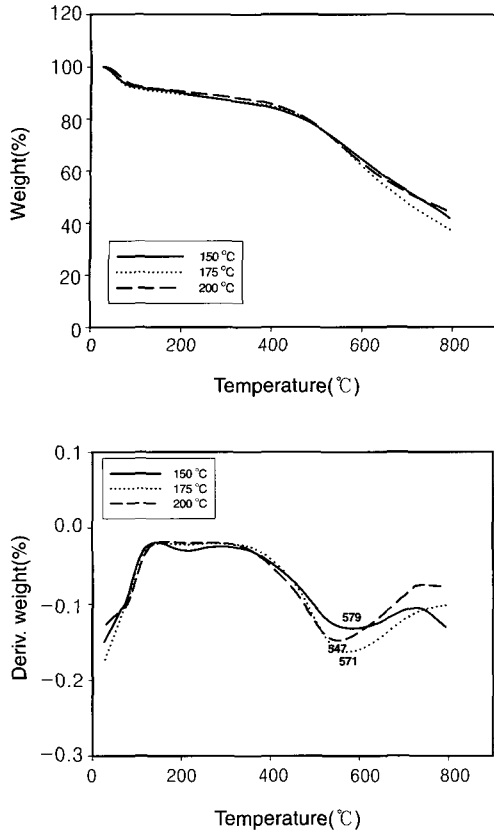


Figure 6. TGA(top) and DTA(bottom) thermograms measured in  $\text{N}_2$  for the stabilized rayon fibers without and with phosphoric acid treatment at different concentrations.



**Figure 7.** TGA(top) and DTA(bottom) thermograms measured in  $N_2$  for the rayon fibers treated with FR-SH of 3 vol% and then stabilized to 400 °C at different heating rates.

는 것을 간접적으로 제시하여 준다. 적절한 난연제의 사용은 레이온섬유에 존재하는 히드록실 그룹을 제거하는 반응을 촉진하므로 후속으로 이어지는 탄화공정 과정을 화학적으로 변화시키는 역할을 할 수 있다는 것으로 보고되고 있다.<sup>11</sup> 그러므로 이러한 난연제는 안정화온도에서 셀룰로오스 구조의 탈수반응을 촉진시키고 휘발 타르 형성이 과잉으로 일어나지 않도록 섬유내 분자들을 안정화시키는 데 기여한다.

Figure 6은 400 °C, 175 °C/h, 공기분위기에서 얻어진 안정화섬유의 열안정성에 미치는 인산 농도의 영향을 보여준다. 난연제를 사용하여 제조된 안정화섬유의 열안정성은 처리하지 않은 것보다 낮아지는 경향을 알 수 있다. 이는 Figure 5에서 언급된 바와 같이, 섬유표면에 처리된 난연제가 500 °C 이전에서 발생하는 열분해 현상 때문에 화학구조가 변형되면서 휘발물질이 제거되기 때문이다. 또한 5~10 vol%의 상대적으로 높은 인산 농도에서 처리된 안정화섬유는 1~3 vol%의 낮은 농도에서보다 400 °C 이후에서 후속 열분해에 의한 중량손실이 더 높은 온도에서 발생하였다. DTG 결과에서도 처리되지 않고 제조된 섬유의 500 °C 이후의 중량감소는 약 559 °C에서 가장 빠르게 진행된 반면, 인산으로 처리한 경우 고온에서의 중량감소가 약 24~35 °C 정도 낮은 온도에서 활발하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 약 600 °C 이상에서의 열안정성은 인산 농도가 높을수록 다소 높게 나타났다. 레이온섬유 표면에 처리되어 있는 인 성분은 안정화 과정에 우선적으로 공기 중의 산소와 반응하

여 활성자리에서 안정한 착화물을 형성한다. 안정화공정 동안 인산으로부터 pyrophosphoric acid와 metaphosphoric acid를 거쳐 phosphorus로 변환된<sup>12</sup> 성분이 TGA 측정 중 후속 열분해 조건에 노출되면서 추가 중량감소를 초래하였을 것으로 판단된다.

Figure 7은 3 vol% 농도의 FR-SH 난연제를 사용하여 레이온섬유를 공기 중 400 °C에서 안정화공정 후 얻어진 섬유에 대하여 승온속도 변화에 따라 발생하는 중량감소를 보여준다. 안정화섬유의 500 °C 이하에서의 열안정성은 150, 175 및 200 °C/h 세 승온속도에 의해 두드러진 영향을 받지 않았다. 승온속도가 느릴수록 500 °C 이상에서의 중량감소 피크는 높은 온도 쪽으로 이동하였다. 이는 낮은 승온속도에서 안정화공정을 행할 경우 레이온섬유는 등온조건의 열처리로 내부에서 더 긴 시간 동안 안정화되었기 때문이다.

#### 4. 결론

세 종류의 인계 난연제 인산, H-205 및 FR-SH로 각각 전처리된 레이온섬유에 대하여 수행한 안정화공정 과정에서 열처리로 내부에서 발생한 중량감소 및 섬유의 평균직경 변화를 조사한 결과는 적절한 함량의 인산용액의 처리가 레이온섬유의 안정화에 가장 효과적으로 기여한다는 것을 제시하여 주었다. 또한 인산, H-205 및 FR-SH를 상대 비교할 때, 안정화공정 후 얻어진 레이온섬유에 대하여 불활성 분위기에서 측정된 열안정성 분석 결과 500 °C 이후에서의 최대 중량손실이 일어나는 온도가 인산의 경우 가장 낮으며, 700 °C 이상에서의 탄소수율이 상대적으로 높다는 것로부터 인산이 안정화 레이온섬유의 탄화촉진제로 작용하여 탄화반응속도를 빠르게 하며 레이온계 탄소섬유에서의 탄화수율 향상에도 기여할 수 있을 것으로 사료되었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 금오공과대학교의 학술연구비 지원사업에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. M. M. Tang and R. Bacon, *Carbon*, **2**, 211 (1964).
2. R. Bacon and M. M. Tang, *Carbon*, **2**, 221 (1964).
3. R. Bacon, in *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker, Jr. and P. A. Throver, Editors, Marcel Dekker, New York, vol. **9**, p. 1 (1973).
4. L. H. Peebles, in *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties*, CRC Press, Chapter 2 (1995).
5. J. V. Duffy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 715 (1971).
6. J. E. Hendrix and G. L. Drake, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 41 (1972).
7. F. Shafizadeh and A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1431 (1979).
8. B. F. Jones and R. G. Duncan, *J. Mater. Sci.*, **6**, 289 (1971).
9. A. C. Pastor, F. Rodriguez-Rinoso, H. Marsh, and M. A. Martinez, *Carbon*, **37**, 1275 (1999).
10. D. Cho, J. Lee, and J. K. Park, *J. Soc. Adhesion and Interface(Korea)*, **5**, 10 (2004).
11. O. P. Bahl, Z. Shen, J. G. Lavin, and R. A. Ross, in *Carbon Fibers*, 3<sup>rd</sup> Ed., J.-B. Donnet, T. K. Wang, and J. C. M. Peng, Editors, Marcel Dekker, New York, Chapter 1 (1998).
12. D. Cho, H. S. Kang, H. C. Park, H. S. Ha, B. I. Yoon, and K. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 650 (1996).