

라이오셀의 열 안정 및 내산화 특성 향상을 위한 Na_3PO_4 내염화 처리

김형기^{*,**} · 김은애^{**} · 이영석^{**} · 인세진^{***†}

*한국소방안전협회, **충남대학교 바이오응용화학과, ***우송대학교 소방방재학과

Na_3PO_4 Flame Retardant Treatment on Lyocell Fiber for Thermal Stability and Anti-oxidation Properties

Hyeong Gi Kim^{*,**} · Eun Ae Kim^{**} · Young-Seak Lee^{**} · Se Jin In^{***†}

*Korea Fire Safety Association

**Dept. of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National Univ.

***Dept. of Fire and Disaster Protection Engineering, Woosong Univ.

(Received March 10, 2015; Revised April 3, 2015; Accepted April 3, 2015)

요 약

라이오셀 섬유의 열 안정성과 내산화성을 향상시키기 위하여 Na_3PO_4 수용액으로 내염화 처리를 실시하였다. 다양한 공정조건으로 라이오셀 섬유를 내염화 처리한 후 열 안정성과 내산화성을 측정 및 분석하고 그에 따른 메커니즘을 고찰하였다. 내염화 처리된 라이오셀 섬유의 적분 열분해 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)와 활성화 에너지(activation energy, E_a)값은 각각 약 30, 160%로 향상된 것을 알 수 있었다. 이는 Na_3PO_4 가 연소 시 에스 테르화 반응, 탈수소화 반응 및 C-C 결합의 분해반응으로 char 형성을 촉진하여 섬유 표면에 보호층을 형성하여, 고분자 수지 내부로 산소와 열 공급을 물리적으로 차단하여 열 안정성과 내산화성이 향상된 것으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로, Na_3PO_4 수용액을 이용하여 열 안정성과 내산화성이 향상된 라이오셀을 제조하였고, 내염화 처리공정의 최적화된 인자 및 메커니즘을 고찰하였다.

ABSTRACT

The improved thermal stability and anti-oxidation properties of lyocell fiber were studied based on flame retardant treatment by using Na_3PO_4 solution. The optimized conditions of flame retardant treatment were studied on various concentrations of Na_3PO_4 and the mechanism was proposed through experimental results of thermal stability and anti-oxidation. The integral procedural decomposition temperature (IPDT), limiting oxygen index (LOI) and activation energy (E_a) increased 30, 160% respectively via flame retardant treatment. It is noted that thermal stability and anti-oxidation improved based on char and carbon layer formation by dehydrogenation and dissociation of C-C bond resulting the hindrance of oxygen and heat energy into polymer resin. The optimized conditions for efficient flame retardant property of lyocell fiber were provided using Na_3PO_4 solution and the mechanism was also studied based on experimental results such as initial decomposition temperature (IDT), IPDT, LOI and E_a .

Keywords : Lyocell fabrics, Flame retardant treatment, Thermal stability, Anti-oxidation, Thermo-gravimetric analysis

1. 서 론

화석연료 사용의 증가와 석유에 기반을 둔 자원으로부터 야기되는 환경오염과 그린에너지의 중요성이 강조되면서 천연자원으로부터 얻을 수 있는 친환경 및 생분해성 소재 또는 재활용소재에 대한 관심이 증가하고 있다⁽¹⁾.

용매로부터 방사된 셀룰로오스 섬유인 라이오셀(Lyocell)은 1980년대 초에 환경문제를 가진 비스코스 레이온의 대

체물질로 개발되었다⁽¹⁾. 라이오셀 섬유는 천연목재나 펄프로부터 건식 및 습식방사를 통해 생산되기 때문에 천연자원인 셀룰로오스에 근간을 두고 있는 재생섬유로서 완전한 생분해가 가능하며, 부드러운 촉감과 드레이프성, 탄력성 등이 우수하고 내구성 또한 뛰어난 특징을 가지고 있다. 또한 비스코스 레이온과 비교 시, 공정 및 환경 그리고 인체무해성 등의 다양한 측면에서 많은 장점을 가지고 있다. 이에 따라 기존의 레이온을 대체할 수 있는 환경친화적 재

[†]Corresponding Author, E-Mail: sjin@wsu.ac.kr
TEL: +82-42-629-6771, FAX: +82-42-629-6779

ISSN: 1738-7167
DOI: <http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2015.29.2.025>

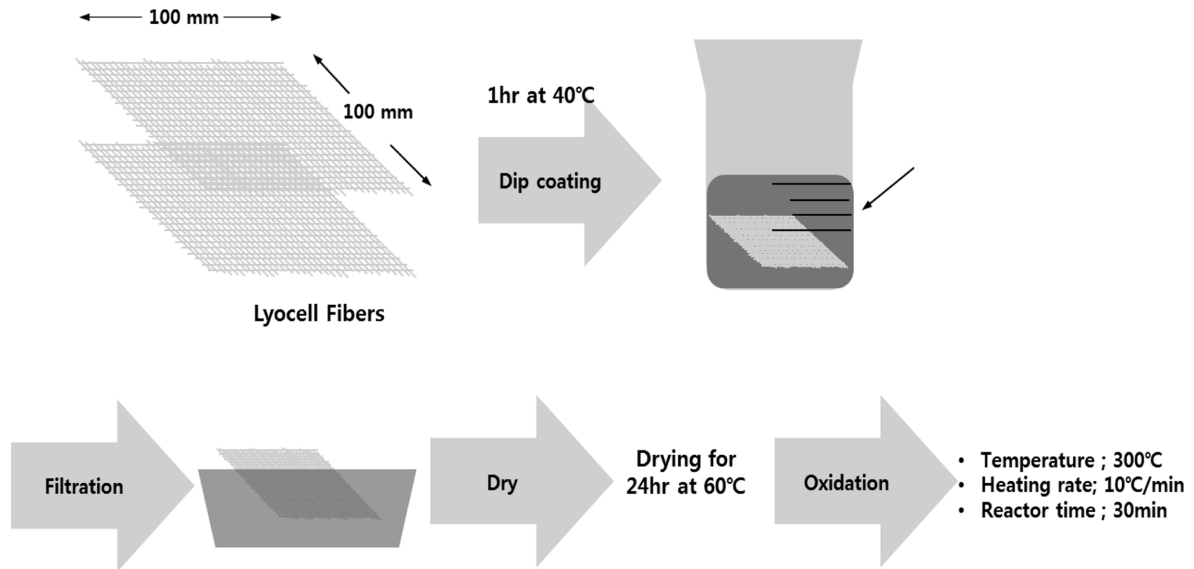


Figure 1. Schematic procedures showing flame retardant treatment of lyocell fibers using mixed aqueous solution of Na_3PO_4 .

생 셀룰로오스 섬유인 라이오셀 관련 연구가 증가되고 있다^(2,3).

라이오셀 섬유는 산화 및 탄화공정을 통해 화학구조가 변환되면서 탄소섬유로 전환되고, 또한 2500°C 이상에서 흑연화 공정을 거쳐 고강도 및 고탄성 탄소섬유를 얻을 수 있다. 이러한 탄소섬유는 전구체의 종류 및 산화, 탄화공정 조건 그리고 방법 등 여러 가지 인자에 따라 화학적, 물리적 특성은 물론 열적, 기계적 특성이 달라진다. 특히, 산화 공정은 모든 탄소섬유의 공통적인 열처리 단계이며, 공정 조건에 따라 섬유의 화학조성, 미세구조, 물리적, 열적 그리고 기계적 거동에 큰 영향을 미치기 때문에 탄소섬유를 제조함에 있어 가장 중요한 공정이라 할 수 있다⁽⁴⁾.

라이오셀 섬유의 산화공정 시, 230~400°C 사이의 좁은 온도범위에서 큰 질량감소 및 화학구조가 달라질 뿐만 아니라 분해가 매우 두드러지게 일어나는 특징이 있기 때문에, 자칫 산화 공정에서 과산화로 인해 라이오셀의 특성변화가 심해지고, 탄소섬유 제조 시 낮은 수율로 상업화에 제약이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 섬유의 기계적, 열적 안정성을 향상시켜 분해속도를 제어할 수 있는 내염화 공정에 대한 연구의 필요성이 요구된다⁽⁵⁾. 내염화공정 중 알칼리금속과 인계 난연제를 활용한 표면처리 기술⁽⁶⁾은 경제적이고 공정이 간단할 뿐만 아니라 효과가 매우 뛰어나 널리 적용되고 있다. 일반적으로 알칼리금속의 표면처리는 라이오셀의 열분해 시, 탄화반응을 촉진시켜 char 형성을 용이하게 해주고, 인계 난연제는 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화 작용, 그리고 인 함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용으로 난연효과에 기여한다고 보고되고 있다⁽⁶⁾.

본 연구에서는 라이오셀 기반 탄소 섬유를 제조하는데 있어 열 안정 및 내산화 특성을 향상시키고자 다양한 농도조

건의 Na_3PO_4 수용액으로 내염화 처리를 실시하였다. 내염화 공정을 통해 얻어진 라이오셀 섬유의 열 안정 및 내산화 특성을 확인하고자 열분해 개시 온도(initial decomposition temperature, IDT), 적분 열분해 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT), 그리고 열 안정성 지수(A·K)와 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI) 등을 분석하고, 또한 내염화 공정이 탄화수율 향상에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 내염화 처리공정

본 연구에서는 코오롱 인더스트리(주)에서 제조된 라이오셀 섬유를 사용하여 Figure 1에 도시된 바와 같이 내염화 처리를 실시하였다. 라이오셀 섬유를 100 m × 100 mm의 정사각형 모양으로 절단하여 준비하였고, Table 1과 같이 1, 2, 3 wt% 농도의 Na_3PO_4 수용액을 제조하였다. 제조된 수용액이 들어있는 비이커에 준비된 샘플을 40°C의 오븐에서 1 h 동안 dip-coating시키고, 샘플과 반응 후 잔존하는 Na_3PO_4 를 제거하기 위해 증류수를 이용하여 수회 세척하였다. 그리고 60°C의 오븐에서 24 h 동안 건조시킨 후 특성분석을 수행하였다.

Table 1. Preparation Details of the Prepared Samples

Sample name	Na_3PO_4 concentration (wt%)
RL	-
NL-1	1
NL-2	2
NL-3	3

2.2 열 안정성 및 내산화 특성 분석

2.2.1 질소/공기 분위기 하 TGA 분석

Na₃PO₄ 수용액을 이용하여 표면처리를 한 라이오셀 섬유유의 열 안정성을 알아보기 위해 N₂ 분위기로 10°C/min의 승온속도를 유지하며, 상온에서 700°C까지 열중량 분석기 (Thermo-gravimetric analysis: TGA Q5000, TA Instruments) 를 사용하여 분석을 실시하였다. 또한, 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, IDT), 적분 열분해온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT), 그리고 열 안정성 지수(A · K) 등에 알아보기 위해 Air 분위기 하, 각각 5, 10, 20, 그리고 40°C/min의 승온 속도로 상온에서 700°C까지 열 중량 분석기를 이용해 분석하였다^(7,8).

2.2.2 한계산소지수(Limiting Oxygen Index, LOI) 측정

제조된 샘플의 내산화 특성을 알아보기고자 한계산소지수 (limiting oxygen index, LOI) 측정장치(HC-2-type)를 이용하였다. 샘플의 크기를 100 mm × 30 mm로 제조한 후 수직으로 장치에 장착하여 시편의 위쪽을 점화하여 LOI 분석을 실시하였다. 이 때, 질소와 산소 혼합가스의 유속의 총 합은 11.4 L/min으로 유지하며 샘플이 연소되어가는 산소의 최저농도를 LOI 결과 값으로 정의하였다⁽⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 열 안정 특성 고찰

라이오셀 섬유(RL)와 제조된 샘플들의 열 안정 특성을 확인하기 위해 TGA를 이용하여 분석을 실시하였다. N₂ 분위기 하, 상온에서 700°C까지 10°C/min의 승온 속도를 유지하여 측정하고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 결과를 통해 알 수 있듯이 RL의 경우 약 200°C 이하에서 전체 질량의 약 4% 정도가 초기 분해되며, 이후 약 220~310°C 온도 범위에서 급격한 질량 감소가 나타나며 최종적으로 초기량 대비하여 탄소수율이 2% 이하 정도된다. 하지만 Na₃PO₄ 처리한 라이오셀 섬유유의 경우 질량 손실과 직접적으로 관계되는 탈수소화 반응을 촉진시켜줌으로써 RL보다 낮은 온도에서 열분해를 진행시켜준다. 최종적으로 Na₃PO₄ 처리에 따라 라이오셀 섬유의 에스테르화 및 탈수소화 반응을 촉진시켜 char 형성을 돕고 이는 산소와 열을 차단하는 역할을 함으로서 열분해 반응을 감소시킴

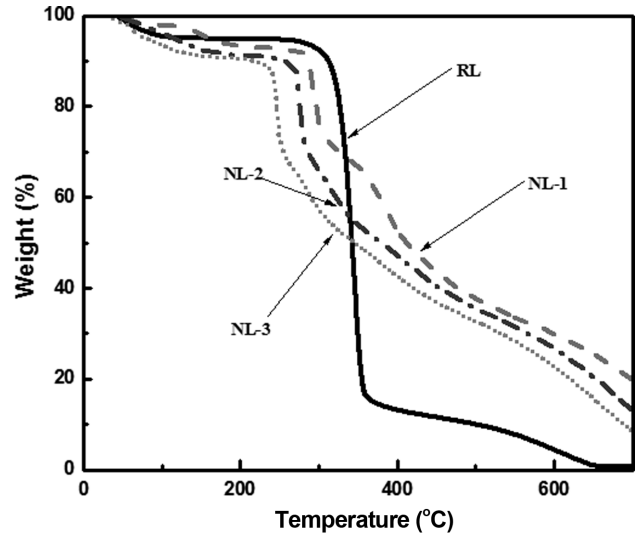


Figure 2. Thermal gravimetric analysis (TGA) of the samples (N₂ condition, heating rate: 10°C/min).

에 따라 탄소수율이 약 20% 정도로 RL보다 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

셀룰로오스는 Figure 3에 도시된 바와 같이, 열에 의해 영향을 받기 쉬운 히드록시기 그룹과 반복단위 사이의 아세탈 결합을 포함하고 있는 헤테로고리구조를 가진 고분자이다. 그러므로 라이오셀을 포함한 셀룰로오스계는 일반적으로 대략 250~350°C의 좁은 온도 범위에서 열분해가 크게 발생한다는 특징이 있다. 이에 따라 온도상승에 따른 라이오셀의 중량감소 경향은 Figure 4와 같이 세 가지 온도영역으로 나눌 수 있다⁽¹⁰⁾. i) 250°C 이하 영역: 구조상에 존재하는 수소와 히드록시기로부터 화학적으로 물 분자가 떨어져나가는 분자 내 탈수화 반응의 동반, ii) 250~350°C 영역: 본격적인 열분해가 시작되는 단계로 C-O와 C-C 결합의 분해로부터 초래되며, 비교적 많은 타르의 형성과 H₂O, CO 및 CO₂가 발생, iii) 350°C 이후의 영역: 수소제거와 함께 축합 반응⁽¹¹⁾이 일어나며 방향족 구조가 증가한 흑연구조로 서서히 변환되고, 출발섬유 초기 중량의 약 90% 이상이 손실된다. 일반적으로 250~350°C 영역에서 전체 질량의 약 60~70%가 손실되며 탄소함량도 초기보다 크게 증가한다. 즉, 라이오셀 섬유는 350°C 이하의 낮은 온도영역에서 많은 부분의 화학반응이 진행되어 섬

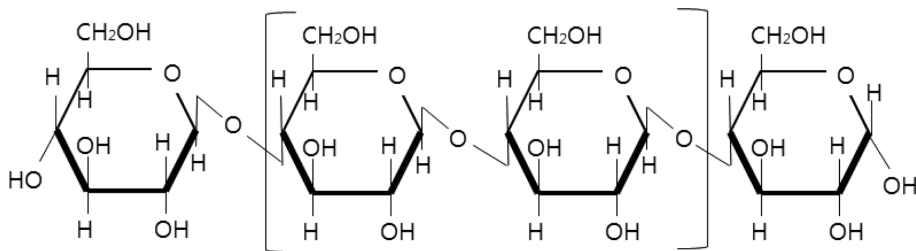


Figure 3. Chemical structure of cellulose.

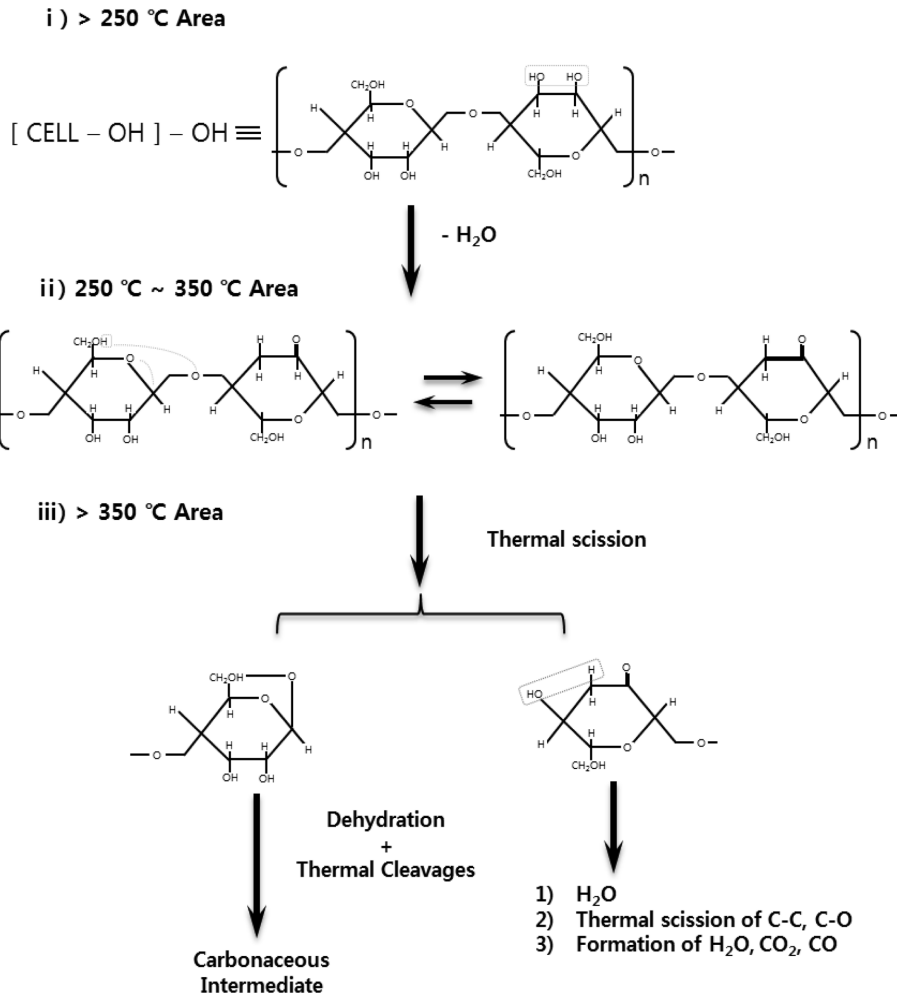


Figure 4. A proposed mechanism for chemical reactions occurring during the conversion of cellulose lyocell to carbon.

유의 질량이 크게 감소하고 화학구조도 달라진다. 따라서 이 온도 영역에서의 열처리 공정의 최적화에 의한 화학 및 물리적 변화의 제어는 내염화 처리공정의 핵심이라고 할 수 있다.

3.2 내산화 특성 고찰

라이오셀 섬유(RL)와 내염화 공정을 거친 라이오셀 섬유의 내산화 특성을 확인하기 위해 TGA를 측정하였다. Air 분위기 하, 상온에서 700°C까지 각각 5, 10, 20, 그리고 40°C/min의 승온 속도로 측정하고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)에서 알 수 있듯이, 200±20°C에서 RL은 전체 질량의 약 5% 정도가 초기 분해되며, 300~350°C에서 급격한 질량 감소가 일어난다. 또한 500°C에서 최종적으로 초기량 대비 2~5%의 잔류물질이 남는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 라이오셀의 질량변화는 구조적 특징에 기인하는 것으로 여겨진다. 셀룰로오스계인 라이오셀의 단일분자는 보통 약 100,000여개의 D-glucopyranose unit들 사이의 β-1,4 결합으로 이루어진 선상 구조의 다량체이고, 단일 분자들이 수소결합을 통해 서로 결합하여 미

소 섬유형태로서 식물체 내에 존재한다. 여기서 분자 간의 결합은 결정과 같은 결합 특성으로, 규칙적이고 반복적인 배열을 가지는 셀룰로오스 분자 구조의 특성상 분자들 상호 간의 결합 또한 규칙적인 결합 순서와 반복되는 결합 위치를 가진다⁽¹²⁾. 따라서, 대략 200°C 이하의 낮은 온도 구간에서 발생하는 질량 감소는 라이오셀 분자들 사이 또는 분자 내부에서의 수소결합이 깨지면서 일어나는 탈수소화 반응의 결과로 여겨진다.

TGA 결과를 통해 RL은 300±20°C의 좁은 구간에서 급격한 분해가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이 구간에서의 급격한 질량 감소는 다량체의 일종인 RL이 단량체들 간의 결합이 깨져 나타나는 해중합 반응의 결과로 여겨진다⁽¹³⁾. 반면, Na₃PO₄ 수용액을 이용하여 내염화 공정을 통해 제조된 샘플의 경우 Figure 5(b)~(d)와 Table 2에서 알 수 있듯이 열분해 개시온도(IDT)와 최대 중량 감소 시의 온도(T_{max})가 RL보다 낮아진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Na₃PO₄ 수용액이 C-C 결합 분해의 및 탈수소화 반응을 촉진시켜줌으로써, RL보다 낮은 온도에서 열분해를 진행시켜준 것으로 사료된다. 또한 열분해 반응을 촉진시킴에

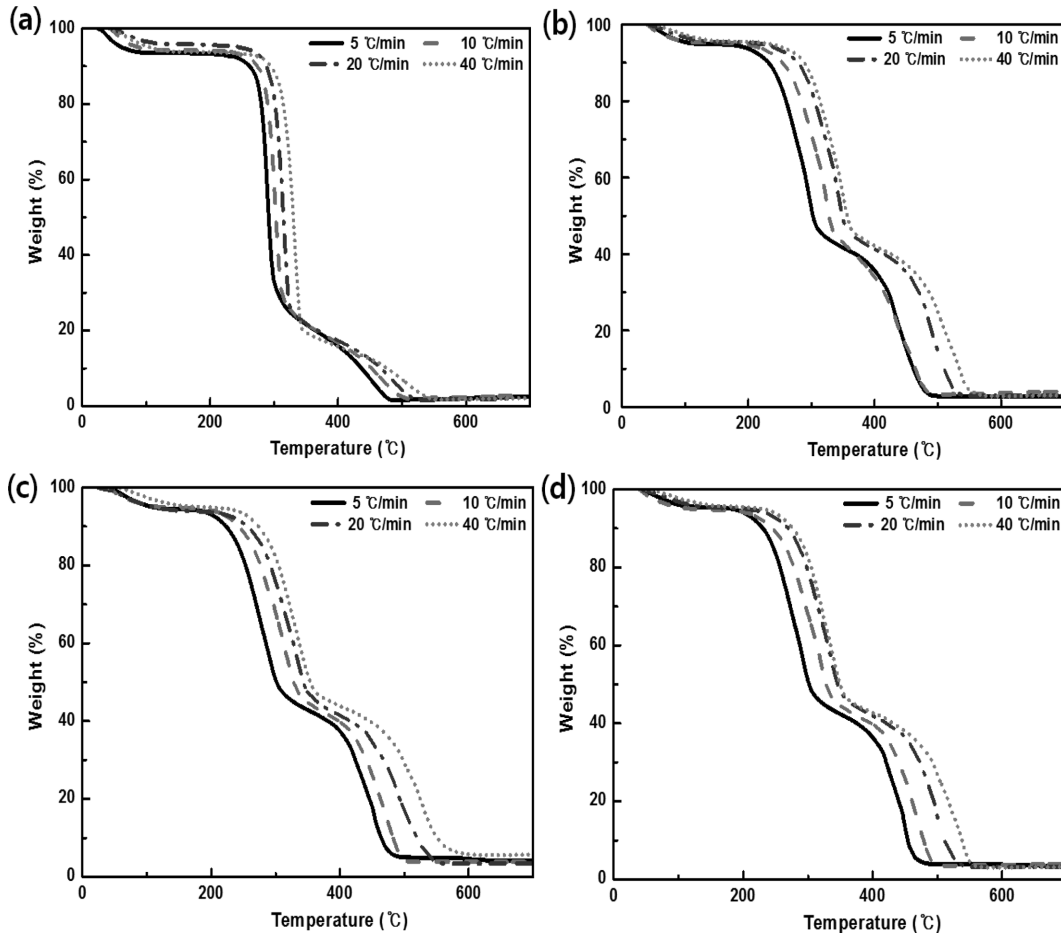


Figure 5. TGA curves for heating rates of 5, 10, 20, and 40°C/min: (a) RL, (b) NL-1, (c) NL-2, and (d) NL-3 samples.

따라 생성된 폴리인산이 에스테르화 및 탈수소화 반응을 촉진시켜 char가 생성되며, 이는 산소와 열을 차단하는 역할을 하게 된다. 또한 비활성의 고분자량 폴리인산이 탄소층을 형성시켜 산소 및 잠열을 차단함으로써 열분해 반응을 감소시켜 RL보다 반응온도구간이 넓어져 해중합 반응이 지연되었고, 그 결과 열 안정성과 내산화성이 향상되었을 것이라 판단된다^(14,15).

Step II의 400°C 이상에서, 상대적으로 RL보다 Na₃PO₄ 수용액을 이용하여 내염화 공정을 통해 제조된 샘플의 열 안정성과 내산화성이 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 내염화 공정을 통해, 라이오셀 섬유 표면에 처리되어 있는 인 성분이 안정화 과정에서 우선적으로 공기 중의 산소와 반응하여 활성자리에서 안정한 착화물이 형성되었고, 또한 Na₃PO₄로부터 피로인산(pyrophosphoric acid)과 메타인산(metaphosphoric acid)을 거쳐 인(phosphorus)으로 변환되어, 400°C 이상의 열분해 조건에 노출되면서 추가 중량감소를 억제해 준 것으로 판단된다⁽¹⁶⁾.

3.3 적분 열분해 진행온도(IPDT)의 변화 고찰

Figure 6으로부터 열분해 개시온도(IDT), 열 안정성 지

수(A · K) 그리고 적분 열분해 온도(IPDT)를 구하여, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 때, IPDT는 Figure 6(a)의 결과 값에서 얻어진 인자 및 Doyle⁽¹⁷⁾식으로부터 구하였다.

$$IPDT(^{\circ}C) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

$$A^* = (S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3) \quad (2)$$

$$K^* = (S_1 + S_2)/S_1 \quad (3)$$

여기서, A는 잔존량과 온도를 고려한 평균화된 곡선 면적, K는 열 안정성 지수, T_i는 초기실험온도이고, T_f는 최종실험온도이다.

열 안정성을 고찰할 수 있는 작용 인자들인 IPDT는 Figure 6(a)에서 알 수 있듯이, 열중량 곡선으로부터 잔존량 감소곡선 부분의 면적 S₁과 최종 잔존량의 면적 S₂의 합을 전체면적 S₁ + S₂ + S₃의 비로 나타낸 A와 열중량 곡선의 전체면적 S₁ + S₂을 S₁의 비로 나타낸 K와 같은 열 안정성 지수에 의존하는 함수로서 열 안정성을 평가하는 중요한 인자 중의 하나이다. 앞서 고찰한 인자들을 통해 계산하여 얻어진 IPDT는 Figure 6(b)에 나타내었다. IPDT

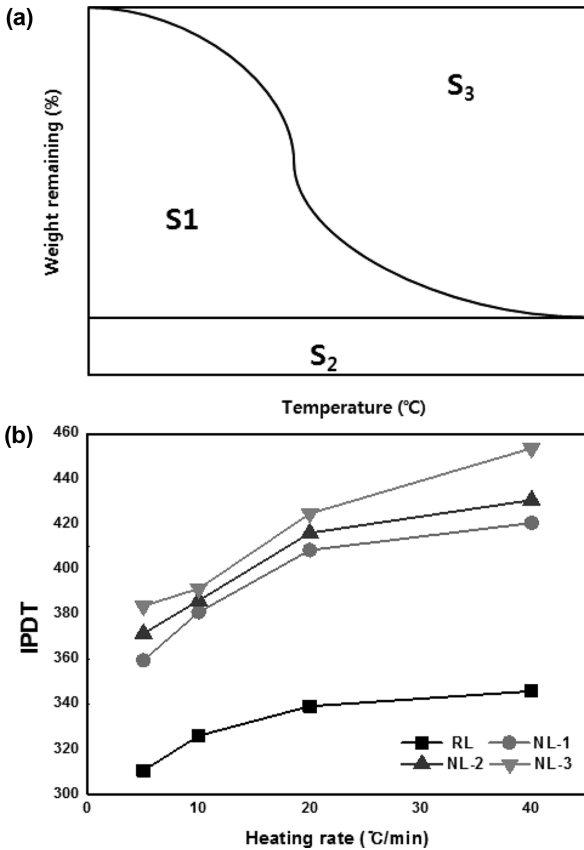


Figure 6. IPDT under various heating rate: (a) Doyle's proposition (b) IPDT.

는 승온 속도가 5°C 일 때, RL보다 NL-3의 대략 23% 정도 증가하였고, 승온 속도 40°C에서는 RL보다 NL-2가 대

략 30% 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 승온 속도가 증가함에 따라 IPDT 값도 증가하고, Na₃PO₄ 수용액을 이용하여 내염화 공정을 통해 제조된 샘플들이 RL보다 낮은 온도에서 polyconjugation 탄소구조 및 방향족구조 등으로 형성됨으로써 최종 잔존량의 면적이 커진다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 내염화 처리를 통해 라이오셀 함유의 IPDT 값이 높아짐에 따라 열 안정성도 향상되었다고 판단된다.

3.4 내염화 공정을 통한 한계산소지수의 변화 고찰

질소와 혼합기체에 의해 연소가 일어날 수 있는 산소의 최소 농도를 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI)라 정의하고, 내염화 공정을 거친 라이오셀 함유의 LOI는 식 (4)에 의하여 계산하였다.

$$LOI = \frac{[O_2]}{([O_2] + [N_2])} \times 100 \quad (4)$$

여기서, [O₂]는 산소유량(L/min), [N₂]는 질소유량(L/min)이다.

상기 식으로 계산된 RL과 내염화 공정을 통해 제조된 샘플의 LOI 값은 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 LOI가 21보다 크면 클수록 공기 중에서의 연소성이 떨어져 난연성이 나타난다. 연소가 지속되기 위해 필요한 최소한의 산소농도는 RL < NL-1 < NL-2 < NL-3의 순서로 증가하였고, LOI 값은 RL보다 NL-3가 대략 18% 정도 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 Na₃PO₄의 농도가 증가할수록 라이오셀 함유의 char 형성이 촉진되어 보호층이 형성됨으로써, 연소가 지연 또는 억제되어 내 산화성

Table 2. IDT, T_{max} and E_a of Samples

	Step I				Step II			
	RL	NL-1	NL-2	NL-3	RL	NL-1	NL-2	NL-3
IDT (°C)								
5°C/min	185	169	162	166	385	368	390	394
10°C/min	205	160	159	161	390	366	358	363
20°C/min	182	187	195	180	407	411	407	406
40°C/min	201	192	210	208	433	422	414	408
D.S ^a	16	23	48	42	48	54	24	14
T _{max} (°C)								
5°C/min	289	306	290	306	452	449	450	435
10°C/min	301	277	325	279	466	414	436	435
20°C/min	314	320	318	317	479	501	522	483
40°C/min	328	330	336	327	503	521	505	514
D.S ^b	39	24	46	21	51	72	55	79
E _a (kJ/mol)	144	242	124	275	183	132	170	117

^aD.S: degree of IDT shift (IDT at 40°C/min - IDT at 5°C/min).

^bD.S: degree of T_{max} shift (T_{max} at 40°C/min - T_{max} at 5°C/min).

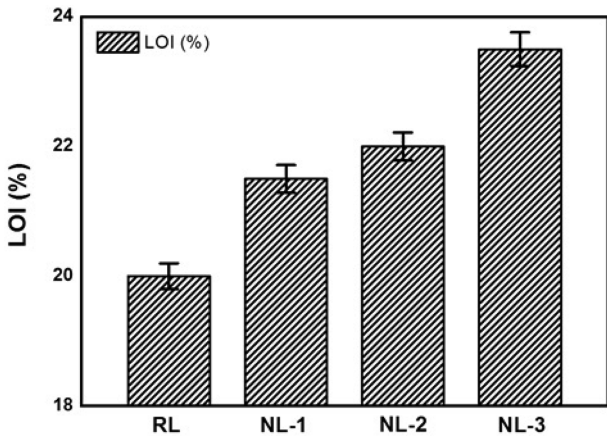


Figure 7. LOI of samples.

및 열 안정성이 향상되었을 것이라 판단된다.

3.5 내염화 공정에 따른 활성화 에너지 값 고찰

활성화 에너지(Activation energy: E_a)값은 Flynn-Wall-Ozawa 방법으로 도출된 방정식으로부터 계산할 수 있다⁽¹⁸⁾.

$$E_a = - \frac{R \left[\frac{\Delta \log \Phi}{C \left[\Delta \left(\frac{1}{T_r} \right) \right]} \right]}{C} \quad (5)$$

여기서, T_r 은 중량감소온도(°C)이고, F 는 승온속도(°C/min), C 는 상수(0.4521), R 은 기체상수(8.314 J/mol · K)이다.

상기 인자들을 식(5)를 이용해 얻어진 E_a 값은 Table 2에 나타내었다. E_a 값은 고분자 물질이 열과 같은 에너지를 외부로부터 받을 때, 고분자의 분자 간 결합의 분해 시 요구되는 에너지 값을 나타내고, 높은 E_a 값을 가질수록 열 안정성이 우수하다고 알려져 있다. Step I에서 E_a 값은 RL이 144 kJ/mol이고, NL-3은 275 kJ/mol로 약 2배 정도 증가하였으므로, 열 안정성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 반면, Step II에서는 RL의 E_a 값은 183 kJ/mol, 내염화 공정을 통해 제조된 샘플의 E_a 값: NL-1: 132 kJ/mol, NL-2: 170 kJ/mol, NL-3: 117 kJ/mol의 결과로 보아, 승온 속도가 미치는 영향이 Na₃PO₄보다 상대적으로 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 라이오셀 기반 탄소 섬유를 제조하는데 있어, Na₃PO₄ 수용액을 이용하여 내염화 공정 후, 이에 따른 열 안정성과 내산화 특성 향상에 대해 고찰하였다. 내염화 공정을 통해 제조된 샘플은 RL보다 IPDT가 약 23%, LOI는 약 18%, 또한 E_a 값도 약 90% 증가한 것을 확인할 수 있었다. Na₃PO₄를 이용한 내염화 공정을 통해 샘플의 IPDT, LOI 및 E_a 값이 향상된 결과를 얻을 수 있었는데 이는 내염화 공정이 샘플의 탈수소화 반응을 촉진시켜 섬유표면에 불연층인 탄소층을 형성하여 내부로의

산소 및 열 공급을 물리적으로 차단함으로써 최종적으로 열분해 반응을 억제시켰기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 TGA 결과를 통해 열분해 후 남은 내염화 처리된 샘플들의 탄소수율이 최대 20% 정도인 것을 확인할 수 있었다. 이는 Na₃PO₄ 수용액이 탄화촉진제로 작용하여 char 형성이 용이해지기 때문에, 라이오셀 탄소섬유의 탄화수율 향상에도 기여하는 것으로 판단된다. 상기 연구결과를 바탕으로, Na₃PO₄ 수용액을 이용한 내염화 공정을 통해 열 안정 및 내산화 특성이 향상된 라이오셀을 제조할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가관리원에서 지원하는 지식경제 기술혁신사업(과제번호: 10047017)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. J. Y. Lee, J. M. Kim, D. H. Cho and J. K. Park, "Fiber Loading Effect on the Interlaminar Mechanical and Thermal Properties of Novel Lyocell, Poly(butylene succinate) Biocomposites", *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 10, No. 2, pp. 106-112 (2009).
2. C. R. Woodings, "The Development of Advanced Cellulosic Fibers", *International Journal of Biological Macromol*, Vol. 17, No. 6, pp. 305-309 (1995).
3. J. Y. Lee, "Fabrication and Properties of Novel Lyocell/Poly (lactic acid) and Lyocell/Poly (butylene succinate) Biocomposite and Lyocell-Based Carbon Fabric/Phenolic Composites", M.S Dissertation, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea (2009).
4. E. A. Kim, B. C. Bai, C. W. Lee, Y. P. Jeon, Y. S. Lee, S. J. In and J. S. Im, "Effects of NaCl/H₃PO₄ Flame Retardant Treatment on Lyocell Fiber for Thermal Stability and Anti-oxidation Properties", *Applied Chemical for Engineering*, Vol. 25, No. 4, pp. 418-424 (2014).
5. C. Cho, D. Cho, J. K. Park and J. Y. Lee, "Effect of Isothermal Stabilization Process and Ultrasonic Cleaning on the Characteristics of Rayon Fabrics", *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 14, No. 1, pp. 21-27 (2013).
6. Y. S. Lee and Y. H. Kim, "Anti-oxidation Properties of Surface Treatment Carbon Fibers with Pyrolytic Carbon and Silicon Carbide", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 11, No. 8, pp. 910-916 (2000).
7. S. J. Park, F. L. Jin and J. R. Lee, "Thermal and Mechanical Properties of Tetrafunctional Epoxy Resin toughened with Epoxidized Soybean Oil", *Material Science and Engineering A*, Vol. 374, No. 1, pp. 109-114 (2004).
8. S. J. Park, H. Y. Lee, M. j. Han and S. K. Hong, "Ther-

- mal and Mechanical Interfacial Properties of the DGEBA/PMR-15 Blend System”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 270, No. 2, pp. 288-294 (2004).
9. S. Liidakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou and V. Tsapara, “How to Measure the Particle Ignitability of Forest Species by TG and LOI”, *Thermochimica Acta*, Vol. 477, No. 1-2, pp. 16 -20 (2008).
 10. Y. Sekiguchi, J. S. Frye and F. Shafizadeh, “Structure and Formation of Cellulosic Chars”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, No. 11, pp. 3513-3525 (1983).
 11. B. G. Kim, J. K. Sohng, K. K. Liou and H. C. Lee, “Enhanced Fiber Structure of Carbonized Cellulose by Purification”, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, No. 2, pp. 257-261 (2005).
 12. R. P. Overend, T. A. Milne and L. K. Mudge, “Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion”, Elsevier, UK, pp. 1-33 (1985).
 13. K. W. Boer and J. A. Duffie “Advances in Solar Energy”, American Solar Energy Society, USA, pp. 61-111 (1983).
 14. Q. Wu, N. Pan, K. Deng and D. Pan, “Thermogravimetry-mass Spectrometry on the Pyrolysis Process of Lyocell Fibers with and without Catalyst”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 72, No. 2, pp. 222-228 (2008).
 15. C. B. Kim, W. J. Seo, O. D. Kwon and S. B. Kim, “Flame Retardancy of Novel Phosphorus Flame Retardant for Polyurethane Foam”, *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 22, No. 5, pp. 540-544 (2011).
 16. D. Cho, H. S. Kang, C. Park, H. S. Ha, B. I. Yoon and K. S. Kim, “Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Phenolic Composites by using H₃PO₄-Coated Carbon Fibers”, *Polymer (Korea)*, Vol. 20, No. 4, pp. 650-657 (1996).
 17. C. D. Doyle, “Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis”, *Analytic Chemistry*, Vol. 33, No. 1, pp. 77-79 (1961).
 18. D. W. Van Krevelen, “Some Basic Aspects of Flame Resistance of Polymeric Materials”, *Polymer*, Vol. 16, No. 8, pp. 615-620 (1975).