

Research Paper

DOI: <https://doi.org/10.6108/KSPE.2019.23.6.021>

리오셀 섬유의 가교 처리가 탄소 직물 특성에 미치는 영향

이수오^a · 박길영^b · 김우성^b · 황태경^c · 김연철^c · 서상규^c · 정용식^{a,*}

Effect of Cross-linking Treatment of Lyocell Fabric on Carbon Fabric Properties

Su-Oh Lee^a · Gil-Young Park^b · Woo-Sung Kim^b · Tae-Kyung Hwang^c ·
Yun-Chul Kim^c · Sang-Kyu Seo^c · Yong-Sik Chung^{a,*}

^aDepartment of Organic Materials & Fiber Engineering, Jeonbuk National University, Korea

^bNew Business Division, Dissol Co, Korea

^cThe 4th R&D Institute, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: psdcolor@gmail.com

ABSTRACT

Cellulose-based carbon fabrics are used in aerospace nozzles have low thermal conductivity and high ablation resistance. However, there is a disadvantage in that the weight is reduced by 70~90% in the pyrolysis process and graphitization process and the residual rate is low when the final carbon fabric is produced. In this study, phosphoric acid as a phosphorus flame retardant and Citric acid as a cross-linking agent were treated on the lyocell fabrics. After that the functional groups were identified and thermal properties were confirmed by FT-IR, XRD and TGA. The yields of the final carbon fabrics were also compared through the pyrolysis and graphitization process. The graphitized yield increased to 8.1% with increasing citric acid to 16 wt% added.

초 록

우주 항공용 노즐에 사용되는 셀룰로오스계 탄소 직물은 낮은 열전도도, 높은 내삭마 특성을 가지고 있다. 그러나 내염화 및 흑연화 공정에서 70~90% 중량이 감소하여 최종 탄소 직물 제조 시 수율이 낮은 단점이 있다. 본 연구에서는 리오셀 직물에 인계난연제로 인산(Phosphoric acid), 가교제로 시트르산(Citric acid)을 사용하여 전처리한 후 FT-IR, XRD, TGA 분석을 통하여 화학적 구조 및 열적 특성 변화를 확인하였다. 또한 리오셀 직물의 내염화 및 흑연화 후 중량을 측정하여 시트르산이 리오셀 직물 수율 변화에 미치는 영향에 대하여 확인하였으며, 16 wt% 첨가 시 흑연화 수율이 8.1%까지 증가하는 것을 확인하였다.

Key Words: Lyocell fabric(리오셀 직물), Citric acid(시트르산), Phosphoric acid(인산), Thermal stability (열 안정성), Thermogravimetric Analysis(열 중량 분석)

1. 서 론

Received 12 June 2019 / Revised 10 October 2019 / Accepted 12 October 2019

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2019년도 춘계학술대회(2019. 5. 29-31, 라마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

최근 달 유인탐사 계획이 발표되면서 우주 항공용 노즐에 사용되는 셀룰로오스계 탄소 직물의 관심도가 높아지고 있다. 셀룰로오스계 탄소

직물은 낮은 열전도도, 높은 내삭마 특성으로 고온·고압이 요구되는 우주 항공용 노즐에 사용되고 있다. 그러나 열처리 공정에서 많은 양의 중량감소가 나타나 최종 탄소 수율이 약 10~30%로 낮은 수율을 가진다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 셀룰로오스 직물에 난연제 및 금속 촉매를 처리하여 직물의 내열성을 향상시켜 최종 수율을 향상시키는 연구가 진행되었다[1,2]. 리오셀 직물은 내열화(pyrolysis) 및 흑연화 공정(graphitization process)을 통해 탄소 직물로 제조된다. 일반적인 리오셀 직물은 내열화 공정의 200~350℃ 사이의 온도 범위에서 주요 물리적, 화학적 변화가 나타나며 안정한 구조를 유지한 채 흑연화 공정으로 넘어갈 수 있도록 해야 하는 아주 중요한 공정으로 알려져 있다[3,4]. 일반적으로 인계 난연제는 열분해로 생성되는 인산에 의해 탈수 및 탄화작용, 그리고 인을 함유한 라디칼의 수소와 히드록시 라디칼 포획작용으로 내열화 효과에 기여한다고 보고되고 있다[5]. 셀룰로오스 가교에 대한 연구로는 시트르산을 가교제로 직물의 난연성, 세탁 내구성 증대 효과를 평가하는 연구가 진행되었다[6]. 본 연구에서는 직물 형태의 리오셀에 인산 처리를 통하여 나타나는 수율 증대 효과를 확인하고, 추가적으로 시트르산 가교제를 첨가하여 셀룰로오스 결정 구조를 변화시켜 최종 탄소 직물의 수율 증대 효과를 확인하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료(Materials)

본 연구에서는 코오롱인더스트리(주)사의 1500D 리오셀 섬유를 사용하여 5 cm 폭으로 제작한 리오셀 직물(600 g/m², 2*2 twill)을 사용하였다. 제작한 직물에 전처리, 내열화 및 흑연화 공정을 진행하였다. 전처리 공정에서 시트르산(citric acid, C₆H₈O₇, Junsei Chemical Co. Ltd.), 인산(phosphoric acid, H₃PO₄, DAEJUNG Chemicals & Metals, 85%)에 침지한 리오셀 섬유의 내열화 및 흑연화 공정 동안 발생하는 수율 변화와 수

축 정도를 확인하였다. 시트르산은 가교제로서 리오셀과 인산에 작용하여 수율 향상 목적으로 투입하였다[7,8]. 인산은 흔히 알려진 난연성 물질로 본 연구에서는 3 wt%로 고정하여 사용하였다[9].

2.2 전처리 공정

전처리 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 리오셀 직물을 105℃ 오븐에서 20 min 간 건조시킨 후 Table 1에 나타낸 바와 같이 전처리액에 침지하였다. 각각의 전처리액에 침지시킨 직물을 nip roller를 통과시켜 침지 전 직물 무게 대비 함침된 전처리액의 양이 약 80% 정도의 pick-up율이 되도록 하였다. 전처리를 하지 않은 리오셀 샘플은 NL, 인산 3 wt% 처리한 샘플은 PL, 시트르산 4 wt%, 인산 3 wt% 처리한 샘플은 PCL1, 시트르산 8 wt%, 인산 3 wt% 처리한 샘플은 PCL2, 시트르산 16 wt%, 인산 3 wt% 처리한 샘플은 PCL3 이라 각각 명명하였다.

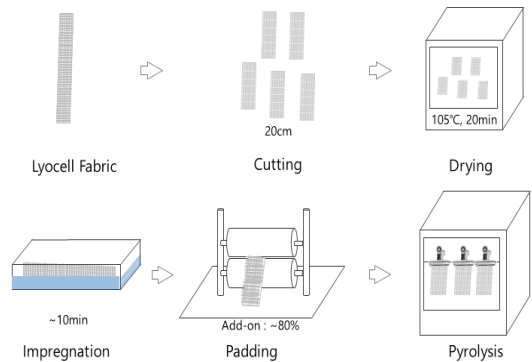


Fig. 1 Pre-treatment procedure for Lyocell Fabrics.

Table 1. Details of the Prepared Samples.

Sample name	CA* (wt%)	PA** (wt%)
NL	-	-
PL	-	3
PCL1	4	3
PCL2	8	3
PCL3	16	3

*citric acid, **phosphoric acid

2.3 내염화 공정(Pyrolysis process)

각각의 샘플을 Fig. 2의 온도 프로파일과 같이 JEIO TECH사의 Forced Convection Oven (L-Series)을 이용하여 내염화 공정을 진행하였다. 물리적 수분을 제거하기 위하여 150°C 미만의 구간에서는 5°C/min의 속도로 승온하였고, 화학적 탈수반응이 일어나는 150~250°C의 온도 구간에서는 2°C/min으로 승온 속도를 설정하였다. 또한 초기 단계에는 air 분위기에서 내염화 공정을 진행하는 것이 탄소 직물의 강도 향상에 도움이 되어 250°C 이후 N₂ 분위기로 조성하여 내염화 공정을 수행하였다[10]. 내염화 공정을 거친 리오셀 직물의 무게, 길이, 폭 등을 측정한 후 흑연화 공정을 수행하여, 흑연화 공정 후 직물과 비교하였다.

2.4 흑연화 공정(Graphitization process)

350°C까지 내염화 처리된 리오셀 직물을 Fig. 3의 온도 프로파일에 나타낸 바와 같이 Ar 가스 분위기 하에 1600°C까지 5°C/min, 2200°C까지 2°C/min로 설정하여 흑연화 공정을 수행하였다.

2.5 분석(Analysis)

2.5.1 TGA 분석

TGA는 Scinco M&T사의 N-1500을 사용하였다. 상온에서 600°C까지 승온속도 10°C/min의 속도로 질소 분위기에서 각각의 샘플의 중량 감소율을 분석하였다.

2.5.2 Citric acid에 의한 중량변화 및 수축 분석

리오셀 직물의 전처리 공정, 내염화 및 흑연화 공정 각각의 공정 전후에 중량변화와 수축 정도를 측정하였다. 중량변화는 정확도 0.0001 g의 화학 분석 저울을 사용하여 측정하였다. 수축 정도는 내염화공정과 흑연화 공정 전·후 길이와 폭을 정확도 0.01 mm의 디지털 버니어 캘리퍼스를 사용하여 측정하였다.

2.5.3 FT-IR 분석

제조한 리오셀 직물의 전처리 이후 작용기를 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 Frontier FT-IR

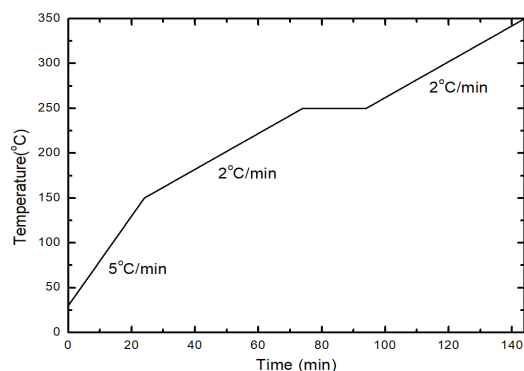


Fig. 2 Pyrolysis temperature profile.

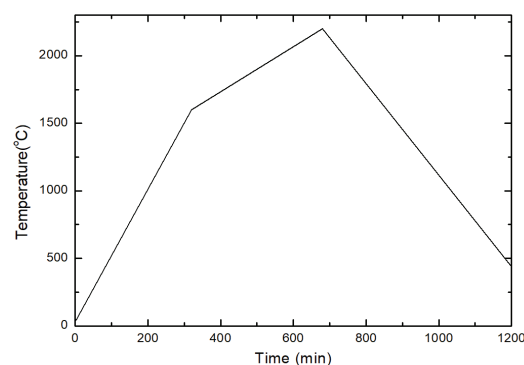


Fig. 3 Graphitization temperature profile.

을 사용하여 주파수 4000~500 cm⁻¹에서 resolution은 4 cm⁻¹로 하여 ATR법으로 측정하였다. 모든 시료는 수분의 영향을 최소화 하기 위하여 80°C 오븐에서 건조 후 데시케이터에 보관하며 측정하였다.

2.5.4 XRD 분석

XRD는 PANalytical사의 X'pert Pro Powder를 사용하였다. CuKα 선을 조사하였으며, 전원은 40 kV, 100 mA으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TGA 분석

리오셀 직물의 내염화 및 흑연화 공정의 온도 프로파일 설정과 열적 특성 분석을 위하여 TGA

Table 2. After pyrolysis and graphitization weight, width, length residual rate.

Sample	Pyrolysis residual rate(%)			Graphitization residual rate(%)		
	Weight	Width	Length	Weight	Width	Length
NL	23.0%	70.4%	65.5%	10.9%	58.0%	54.5%
PL	34.5%	75.5%	70.0%	14.3%	60.0%	58.9%
PCL1	37.1%	76.0%	72.9%	15.0%	63.0%	63.2%
PCL2	38.7%	76.5%	72.8%	16.7%	64.0%	67.9%
PCL3	47.2%	79.8%	76.3%	19.0%	68.0%	68.4%

분석을 실시하였다. TGA 측정 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 200℃보다 낮은 온도 구간에서 10% 정도의 중량감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 식물표면에 물리적으로 부착된 수분의 탈수반응으로 볼 수 있으며, 수분 측정기로 리오셀 직물을 측정했을 때와 비슷한 결과 값을 나타낸다. 이후 200~400℃ 온도 구간에서 급격한 중량감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이때 리오셀의 분자구조 내에 있는 수소와 히드록시기에서 화학적으로 물 분자가 떨어져 나가는 탈수반응이 진행되고 C-O, C-C 결합 등이 분해되며 다량의 H₂O, CO₂, CO 가스가 발생한다[11]. NL의 경우 250~400℃ 사이에 급격한 중량감소를 보인다. 그에 반해 인산이 첨가된 시료의 경우 급격한 중량감소 구간이 200~350℃ 사이의 낮은 온도 구간에서 중량감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 시트르산은 Fig. 5를 통하여 분해 온도 구간에 큰 변화를 주지 않음을 확인하였다. 이후 600℃에서 NL은 15%의 잔류물이 남았으며, 전처리액을 첨가한 나머지 시료들은 30% 이상의 잔류물이 남는 것을 확인하였다. 이는 폴리인산이 열분해에 의하여 생성된 후 탈수소화 및 에스테르화하여 표면에 char를 형성하고 산소와 잠열을 차단하여 열분해 반응을 감소시켜 나타난 결과로 볼 수 있다[11-13].

3.2 Citric acid가 중량변화에 미치는 영향

Citric acid의 유·무와 함량 증가에 따라 내염화 및 흑연화 공정을 거친 리오셀 직물의 중량감소, 폭, 길이 수축에 미치는 영향을 Table 2에 나타내었다. NL의 경우 350℃ 내염화 공정

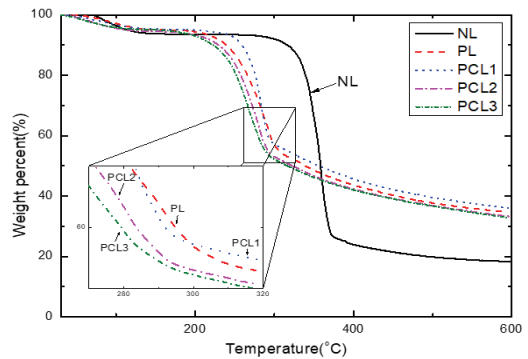


Fig. 4 TGA curves of the untreated and treated Lyocell samples.

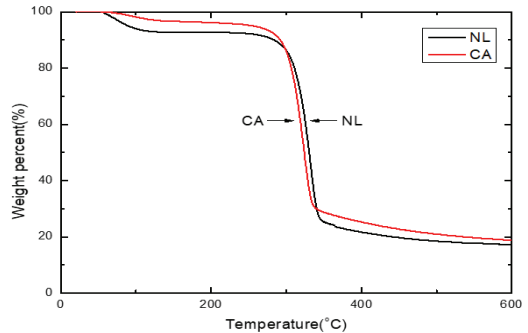


Fig. 5 TGA curves of the untreated(NL) and citric acid treated(CA) Lyocell samples.

이후 23%의 수율을 나타내었고, 2200℃ 흑연화 공정 이후 10.9%의 수율을 나타내었다. NL에 인산을 3 wt% 처리한 PL 샘플의 경우 내염화 공정 이후 NL보다 11.5%, 흑연화 공정 이후 3.4% 증가한 것을 알 수 있다. PL에 시트르산을 4 wt% 처리한 PCL1의 경우 내염화 공정 이후 2.6%, 흑연화 공정 이후 0.7% 수율이 증가하였다. 또한

PCL1에서 시트르산 함량이 많아질수록 내염화 및 흑연화 공정에서 수율이 높아진다. 리오셀 직물의 폭과 길이의 변화도 중량변화와 동일한 양상을 보인다. 이에 따라 시트르산이 리오셀 직물에 가교제 역할을 하여 리오셀 직물 흑연화 수율 향상에 도움이 됨을 확인하였다.

3.3 FT-IR 분석

리오셀 직물과 시트르산 사이의 가교 여부를 확인하기 위하여 Table 1과 같이 준비한 시료 5종의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 3330 cm^{-1} 에서 리오셀 특성 peak인 OH stretching peak와 2892 cm^{-1} 에서 CH stretching peak, 1640 cm^{-1} 에서 OH bending peak, 1419 cm^{-1} 에서 CH_2 bending peak 1313 cm^{-1} 에서 CH bending peak를 확인하였다[14,15]. 1715 cm^{-1} 에서 확인할 수 있는 peak는 Citric acid와 리오셀 분자 사이의 결합에서 발견될 수 있는 에스터의 카보닐기에 의해서 나타난다[16]. 셀룰로오스의 OH 작용기가 시트르산과 결합하여 에스터 결합을 형성하는 반응 모식도를 Fig. 7에 나타내었다[17]. 1320~1140 cm^{-1} 에서 볼 수 있는 인산의 P=O vibration peak는 리오셀의 1차 2차 변형에 가려지기 때문에 확인이 어렵다[18].

3.4 XRD 분석

리오셀 직물에 인산과 시트르산을 함량별로 처리함에 따라 전처리 직물의 결정성 변화를 X

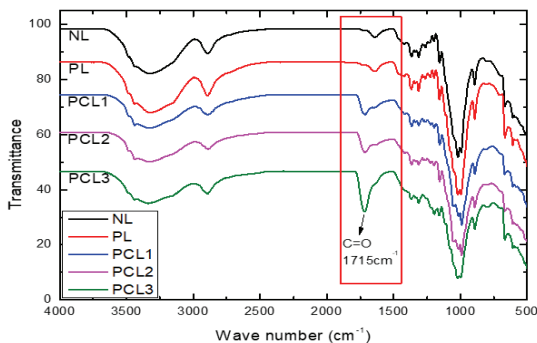


Fig. 7 FT-IR analysis of untreated and treated Lyocell sample.

선 회절법으로 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. 리오셀 직물은 재생 셀룰로오스로서 셀룰로오스 II의 결정성을 보인다[19]. 셀룰로오스 II 결정은 12.4°, 20.6°, 21.4°에서 (101), (101), (020) 결정면이 나타난다[20-23]. Fig. 8을 보면 전처리를 하지 않은 NL은 12.3° peak에서 (101)결정면이 나타나고 20.9°에서 (101), (020)결정면의 보강으로 인해 완만한 peak가 확인되었다[24]. PL을 확인하면 인산을 첨가함으로써 리오셀 작용기에 인산이 결합하여 셀룰로오스 II 결정구조에 영향을 주어 12.3°, 20.9°에서 나타나는 peak의 세기가 감소하였다[25]. PCL1,2,3을 보면 시트르산을 4 wt% 첨가한 PCL1은 PL과 큰 차이를 보이지 않으나 8 wt%, 16 wt%로 함량이 증가함에 따라 셀룰로오스 결정 peak의 세기가 커짐을 확인할 수 있다.

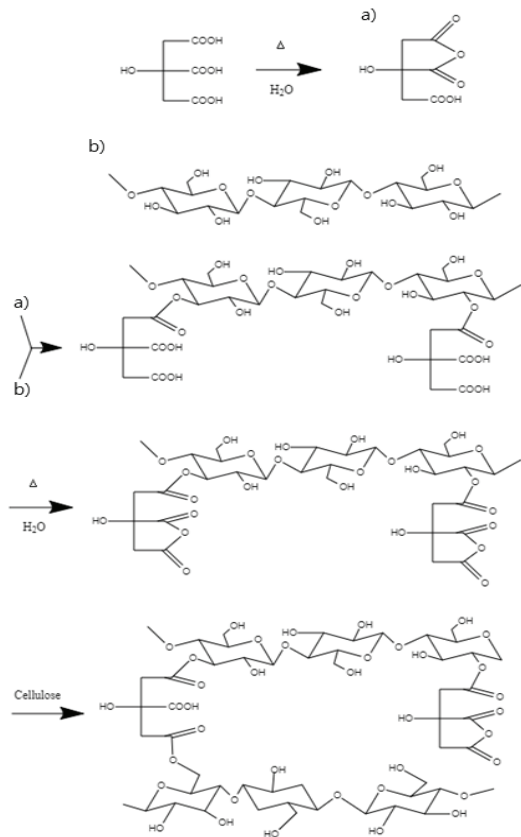


Fig. 6 Thermochemical reaction of Lyocell and citric acid.

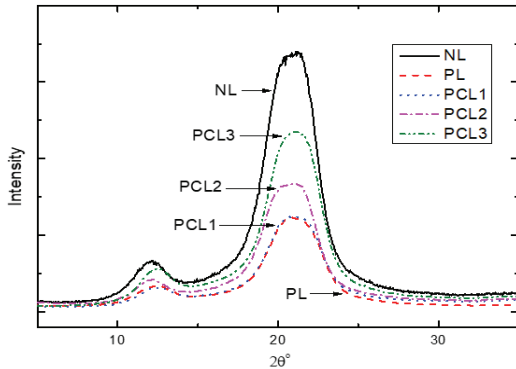


Fig. 8 XRD patterns of untreated, treated lyocell fabric sample.

4. 결 론

본 연구에서는 리오셀 직물에 인계난연제로 인산과 가교제로 시트르산처리를 하여 리오셀 직물의 흑연화 수율향상에 대하여 고찰하였다. 인계난연제 내염화 처리를 실시함으로써 인산의 반응에 의해 리오셀 직물의 열분해 반응을 감소시켜 미처리 리오셀 직물 대비 350℃ 내염화 직물의 수율이 11.5% 향상되었고 2200℃ 흑연화 단계에서는 3.4% 향상되었다. 추가적으로 가교제 시트르산을 처리함으로써 리오셀 NL보다 내염화 직물의 수율이 증가하였으며, 시트르산의 함량이 증가할수록 14.1, 15.7, 24.2%로 수율이 증가하였고, 흑연화 직물의 수율은 4.1, 5.8, 8.1%로 증가함을 확인하였다. 시트르산의 함량이 증가할수록 수율이 증가하여 16 wt% 첨가한 PCL3이 가장 우수한 수율을 나타내었다. 이와 같은 연구 결과로 시트르산의 가교반응이 최종 탄소 직물의 탄화 수율 향상에 기여할 수 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 리오셀계 탄소섬유 기반 노즐 개발 사업에 의하여 지원되었습니다.

References

1. Kim, H.G., Kim, E., Lee, Y.S., and In, S.J., "Na₃PO₄ Flame Retardant Treatment on Lyocell Fiber for Thermal Stability and Anti-oxidation Properties," *Fire Science and Engineering*, Vol. 29, No. 2, pp. 25-32, 2015.
2. Huang, X., "Fabrication and Properties of Carbon Fibers," *Materials*, Vol. 2, No. 4, pp. 2369-2403, 2009.
3. Jones, B.F. and Duncan, R.G., "The Effect of Fibre Diameter on the Mechanical Properties of Graphite Fibres Manufactured from Polyacrylonitrile and Rayon," *Journal of Materials Science*, Vol. 6, No. 4, pp. 289-293, 1971.
4. Pastor, A.C., Rodriguez-Reinoso, F., Marsh, H., and Martinez, M.A., "Preparation of Activated Carbon Cloths from Viscous Rayon. Part I. Carbonization Procedures," *Carbon*, Vol. 37, No. 8, pp. 1275-1283, 1999.
5. Schartel, B., "Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?" *Materials*, Vol. 3, No. 10, pp. 4710-4745, 2010.
6. Mengal, N., Syed, U., Malik, S.A., Sahito, I.A., and Jeong, S.H., "Citric Acid Based Durable and Sustainable Flame Retardant Treatment for Lyocell Fabric," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 153, pp. 78-88, 2016.
7. Andrews, B.A.K., "Non-Formaldehyde Durable Press Finishing of Cotton with Citric Acid," *Textile Chem. Color*, Vol. 22, No. 9, pp. 63-67, 1990.
8. Trask-Morrell, B.J. and Kottes Andrews, B.A., "Effect of Catalysts on the Thermal Characteristics of Cotton Citric Acid DP Finishes," *Textile Research Journal*, Vol. 67, No. 11, pp. 846-853, 1997.
9. Dobelev, G., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., and Faix, O., "Cellulose Dehydration

- and Depolymerization Reactions during Pyrolysis in the Presence of Phosphoric Acid," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 49, No. 1-2, pp. 307-317, 1999.
10. Ross, S.E., "Observations Concerning the Carbonization of Viscose Rayon Yarn," *Textile Research Journal*, Vol. 38, No. 9, pp. 906-913, 1968.
 11. Wu, Q., Pan, N., Deng, K., and Pan, D., "Thermogravimetry - mass Spectrometry on the Pyrolysis Process of Lyocell Fibers with and without Catalyst," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 72, No. 2, pp. 222-228, 2008.
 12. Kim, C.B., Seo, W.J., Kwon, O.D., and Kim, S.B., "Flame Retardancy of Novel Phosphorus Flame Retardant for Polyurethane Foam," *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 22, No. 5, pp. 540-544, 2011.
 13. Kim, E., Bai, B.C., Jeon, Y.P., Lee, C.W., Lee, Y.S., In, S.J., and Im, J.S., "Effects of NaCl/H3PO4 Flame Retardant Treatment on Lyocell Fiber for Thermal Stability and Anti-oxidation Properties," *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 25, No. 4, pp. 418-424, 2014.
 14. Sahito, I.A., Sun, K.C., Arbab, A.A., Qadir, M.B., and Jeong, S.H., "Integrating High Electrical Conductivity and Photocatalytic Activity in Cotton Fabric by Cationizing for Enriched Coating of Negatively Charged Graphene Oxide," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 130, pp. 299-306, 2015.
 15. Su, C. and Li, J., "The Friction Property of Super-hydrophobic Cotton Textiles," *Applied Surface Science*, Vol. 256, No. 13, pp. 4220-4225, 2010.
 16. Wu, X., Yang, C.Q., and He, Q., "Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece: Part VII. Polycarboxylic Acids with Different Numbers of Functional Group," *Cellulose* Vol. 17, No. 4, pp. 859-870, 2010.
 17. Nhung, H.L. and Nguyen, T.D., "Cellulose Modified with Citric Acid and Its Absorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ Ions," ECSOC-13, 2009.
 18. Poon, C. and Kan, C., "Effects of TiO₂ and Curing Temperatures on Flame Retardant Finishing of Cotton," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 121, pp. 457-467, 2015.
 19. Colom, X. and Carrillo, F. "Crystallinity Changes in Lyocell and Viscose-type Fibres by Caustic Treatment," *European Polymer Journal*, Vol. 38, No. 11, pp. 2225-2230, 2002.
 20. French, A.D., "Idealized Powder Diffraction Patterns for Cellulose Polymorphs," *Cellulose*, Vol. 21, No. 2, pp. 885-896, 2014.
 21. Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., and Wood, P.A., "Mercury CSD 2.0 - new Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 41, No. 2, pp. 466-470, 2008.
 22. Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., and Tshabalala, M.A., "Influence of Drying Method on the Material Properties of Nanocellulose I: Thermostability and Crystallinity," *Cellulose*, Vol. 20, No. 5, pp. 2379-2392, 2013.
 23. Zhang, J., Elder, T.J., Pu, Y., and Ragauskas, A.J., "Facile Synthesis of Spherical Cellulose Nanoparticles," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 69, No. 3, pp. 607-611, 2007.
 24. Nindiyasari, F., Griesshaber, E., Zimmermann, T., Manian, A.P., Randow, C., Zehbe, R., Schmahl, W.W., "Characterization and Mechanical Properties Investigation of the Cellulose/gypsum Composite," *Journal of Composite Materials*, Vol. 50, No. 5, pp. 657-672, 2016.
 25. Yoon, S.B., Cho, C.W., Cho, D.H., Park, J.K., and Lee, J.Y., "Studies on the Stabilization of Rayon Fabrics for Preparing Carbon Fabrics: 2. Fast Isothermal Stabilization Processes at High Temperature," *Carbon Letters*, Vol. 9, No. 4, pp. 308-315, 2008.