

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0021492 (43) 공개일자 2012년03월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>D01D 5/00</i> (2006.01) <i>D01F 1/02</i> (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단
(21) 출원번호	10-2010-0075070	인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(22) 출원일자	2010년08월03일	(72) 발명자
심사청구일자	2010년08월03일	고태경
		경기도 과천시 회방1길 45, 주공아파트 137-203 (중앙동)
		(74) 대리인
		박용순, 김희곤, 김인한

전체 청구항 수 : 총 8 항

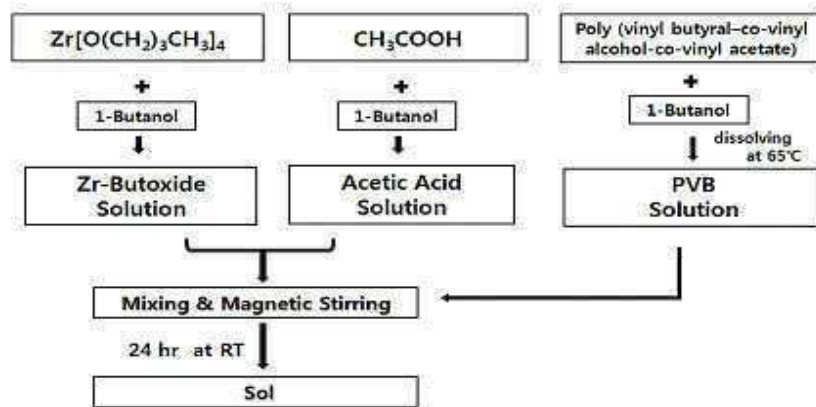
(54) 발명의 명칭 지르코니아 나노섬유의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계 및 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계를 포함하여 이루어지는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것이며, 또한 본 발명은 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계, 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계 및 수집한 섬유를 200 ~ 800 °C 범위에서 0.5 ~ 5 시간 열처리 하는 단계를 포함하여 이루어지는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 졸겔 반응에서 고분자 주쇄를 구성하는 한 단위인 비닐 알코올의 관능기인 수산기의 자기 조절적 기능으로 지르코늄을 가수분해한 후 그래프트 중합한 방사용액을 전기 방사하여 얻은 섬유는 고분자와 지르코니아 겔 사이 중합형성을 나타내는 강한 광발광을 나타내는 효과가 있으며, 방사섬유를 열처리한 섬유에서도 강한 광발광을 나타내는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계; 및
- b) 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 2

- a) 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계;
- b) 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계; 및
- c) 수집한 섬유를 200 ~ 800 °C 범위에서 0.5 ~ 5 시간 열처리 하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 지르코늄은 지르코늄 부톡시드, 지르코늄 이소프로키드, 지르코늄 프로포시드 등 지르코늄 알콕시드, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트 중에서 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 PVB는 중량평균 분자량이 500 ~ 250,000 이며,

비닐 부티랄 70 ~ 90 중량%, 비닐 알코올 10 ~ 30 중량% 및 비닐 아세테이트 0 ~ 1 중량%를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방사 용액 제조 단계는 지르코늄 2 ~ 10 중량%, PVB 4 ~ 14 중량%, 촉매 1 ~ 7.5 중량% 및 용매 70.5 ~ 87 중량%를 혼합하는 단계인 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 촉매는 카르복실산인 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 카르복실산은 아세트산, 개미산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 석신산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 벤조산 및 살리실산 중에서 선택한 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 용매는 1-부탄올, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 에탄올, 2-메톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올 중에서 선택한 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 졸겔 반응에서 고분자 주쇄를 구성하는 한 단위인 비닐 알코올의 관능기인 수산기의 자기 조절적 기능으로 지르코늄을 가수분해한 후 그래프트 중합한 방사용액을 전기 방사하여 얻은 섬유는 고분자와 지르코니아 겔 사이 중합형성을 나타내는 강한 광발광을 나타내는 효과가 있으며, 방사섬유를 열처리한 섬유에서도 강한 광발광을 나타내는 효과가 있는 것에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 전기방사는 수 나노미터보다 작은 직경의 연속섬유를 쉽게 제조할 수 있는 방법이다. 이러한 전기방사는 합성섬유와 천연섬유 및 발색단, 나노입자, 활성첨가제 뿐만 아니라 금속과 세라믹이 첨가된 고분자에 적용이 가능하다. 코어-셸 섬유 또는 중공섬유와 같은 복합구조를 갖는 섬유는 특별한 전기방사를 통해 제조된다.

[0003] 한편, 광전자 물성과 관련하여 지르코니아는 밴드갭이 넓은 재료이나, 나노결정에서 산소 결함이나 불순물인 탄소나 Ti 등이 원인이 되어 청색이나 백색 광발광(Photoluminescence: PL)을 일으킨다. 이러한 광발광 때문에 나노 지르코니아는 LED에 적용할 수 있는 재료로서 주목을 받고 있다. 지르코니아에서 결함은 제조공정이나 공정 조건에 따라 영향을 받으므로, 지르코니아 나노결정은 결정상, 열처리 온도에 따라 광발광의 색 변화를 보여준다고 알려져 있다. 광발광에서 정방정상 나노결정은 열처리 온도에 따라 청백색에서 백색을 지나 주황색에 이르는 발광을 나타낸다. 그리고 정방정상에서는 강한 청백색이 나오나 단사정상으로 상전이하면서 발광 세기가 크게 낮아지고 주황색으로 변한다. 기존 연구에 따르면 광발광에서 정방정상 지르코니아의 나노결정은 백색을 내며, 발광은 형광등에 쓰이는 발광체 수준이고, 나노 와이어는 중심 파장이 390 nm인 강한 청색을 내며 발광은 광메모리용으로 쓰이는 질화물에 필적한다. 지르코니아의 광발광 관련하여 지금까지 연구는 영차원으로 볼 수 있는 나노결정에서 주로 나왔고, 1차원 구조와 관련해서는 전기방사로 제조한 섬유의 광발광에 관한 연구는 아직 미미하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 졸겔 반응에서 고분자 주쇄를 구성하는 한 단위인 비닐 알코올의 관능기인 수산기의 자기 조절적 기능으로 지르코늄을 가수분해한 후 그래프트 중합한 방사용액을 전기 방사하여 얻은 섬유는 고분자와 지르코니아 겔 사이 중합형성을 나타내는 강한 광발광을 나타내는 효과가 있으며, 방사섬유를 열처리한 섬유에서도 강한 광발광을 나타내는 효과를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 본 발명은 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계 및 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV

인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계를 포함하여 이루어지는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법과, 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계, 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계 및 수집한 섬유를 200 ~ 800 °C 범위에서 0.5 ~ 5 시간 열처리 하는 단계를 포함하여 이루어지는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0007] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 졸겔 반응에서 고분자 주쇄를 구성하는 한 단위인 비닐 알코올의 관능기인 수산기의 자기 조절적 기능으로 지르코늄을 가수분해한 후 그래프트 중합한 방사용액을 전기 방사하여 얻은 섬유는 고분자와 지르코니아 겔 사이 중합형성을 나타내는 강한 광발광을 나타내는 효과가 있으며, 방사섬유를 열처리한 섬유에서도 강한 광발광을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1 은 본 발명의 방사 용액 제조에 대해 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2 는 본 발명의 전기 방사의 개략도를 나타낸 것이다.
 도 3 은 방사섬유와 400 °C에서 열처리한 섬유에 대해 배율 X 1500에서 얻은 SEM 사진과 섬유 직경의 분포를 나타낸 히스토그램이다.
 도 4 는 방사섬유와 열처리한 섬유의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다.
 도 5 는 방사섬유의 TG와 DTA 곡선을 나타낸 것이다.
 도 6 은 방사섬유와 열처리 섬유의 IR 분광곡선을 나타낸 것이다.
 도 7 ~8 은 방사섬유와 400, 500, 600, 700 에서 열처리한 섬유에 대한 TEM 영상을 나타낸 것이다.
 도 9 는 열처리 온도 400 °C를 기준으로 비정질 방사섬유와 결정화한 열처리 섬유로 나누어 섬유 착색과 광발광의 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0010] 본 발명은 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계 및 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계를 포함하여 이루어지는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

[0011] 또한 본 발명은 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계, 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 섬유를 수집하는 단계 및 수집한 섬유를 200 ~ 800 °C 범위에서 0.5 ~ 5 시간 열처리 하는 단계를 포함하여 이루어지는 지르코니아 나노섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 지르코늄 및 PVB를 포함하여 이루어진 방사 용액을 제조하는 단계는 전기방사를 위한 졸 용액을 제조하는 단계이다.

[0013] 상기 방사 용액 제조 단계에서는, 지르코늄 부톡시드 2 ~ 10 중량%, PVB 4 ~ 14 중량%, 촉매 1 ~ 7.5 중량% 및 용매 70.5 ~ 87 중량%를 혼합한다.

[0014] 또한 상기 방사 용액의 제조 조건은 30 °C 온도 이하에서 3 ~ 24 시간 동안 자속 교반기로 300 ~ 400 rpm 에서 혼합한다. 상기 범위 내에서 방사용액의 점도는 300 ~ 600 cP를 유지하는 것이 좋다.

[0015] 본 발명에서 사용하는 지르코늄은 주기율표 제 4 족에 속하는 금속원소로서, 1789년 M. H. 클라프포트가 보석으로 알려져 있던 광물 지르콘에서 발견하여, 지르코늄이라고 명명하였다. 그후 1824년 J. J. 베르셀리우스가 K_2ZrF_6 를 금속칼륨으로 환원시켜 처음으로 금속지르코늄을 분리시켰다. 천연으로는 비교적 풍부하게 존재하며, 클라크수(지각의 평균 함유량) 165ppm으로 제20위이다. 바닷물 속에는 $0.02\mu g/l$ 가 존재한다. 주요 광물은 지르콘 $ZrSiO_4$, 바테라이트 ZrO_2 등이며, 이밖에 타이타늄?토륨?희토류원소 등의 광물 속에 부성분으로서 함유되어

있고, 화성암 속에도 널리 분포한다.

- [0016] 본 발명에서는 상기 지르코늄으로 지르코늄 부톡시드, 지르코늄 이소프로폭시드, 지르코늄 프로포시드 등 지르코늄 알콕시드, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트 등 중에서 선택된 1 종 이상을 사용한다. 상기 지르코늄은 2 ~ 10 중량% 사용하는데, 상기 범위 내에서는 전기 방사 후 나노 섬유의 직선성이 우수하다.
- [0017] 본 발명에서 사용하는 PVB는 폴리비닐 부티랄-공중합 비닐 알코올-공중합 비닐 아세테이트로(이하 PVB라 한다), PVB의 중량평균 분자량이 500 ~ 250,000 인 것을 사용하는 것이 광발광 효과가 좋다.
- [0018] 상기 PVB의 단위 함량은 비닐 부티랄 70 ~ 90 중량%, 비닐 알코올 10 ~ 30 중량% 및 비닐 아세테이트 0 ~ 1 중량%이다. 상기 범위 내에서는 광발광 효과가 좋다.
- [0019] 본 발명에서 사용하는 촉매는 당 분야에서 사용하는 것으로 카르복실산을 사용하며, 보다 구체적으로 아세트산, 개미산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 석신산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 벤조산 및 살리실산 중에서 선택한 1 종 이상을 사용하는 것이 좋다.
- [0020] 본 발명에서 사용하는 용매는 당 분야에서 사용하는 것으로 그 일례로 1-부탄올, 2-부탄올, 1-프로판올, 에탄올, 2-메톡시 에탄올, 2-에톡시 에탄올 등 중에서 선택된 1 종 이상을 사용하는 것이 좋다.
- [0021] 상기 지르코늄, PVB, 촉매 및 용매를 혼합한 졸겔 전기 방사액의 화학반응은 다음과 같다. PVB에 함유된 비닐 알코올 단위가 가수분해에 필요한 수산기를 제공한다. 알콕시기는 산성(양성자가 촉매 역할을 하는) 조건에서 비닐 알코올 단위의 관능기인 수산기와 비닐 아세테이트 단위의 관능기인 초산기와 반응한다. 이 반응을 본 발명의 지르코늄, 구체적인 예로 지르코늄 알콕시드에 적용하면 알콕시기가 고분자의 주 사슬에 붙은 관능기인 수산기를 가수분해하거나 초산기와 에스테르화 반응하여 고분자 주쇄에 금속-산소 결합을 붙일 수 있다. 여기에서 폴리비닐 부티랄의 주쇄를 구성하는 기본 단위인 비닐 부티랄에 비해 비닐 알코올 단위의 함량이 일정정도 낮으면 물로 가수분해하는 반응에 비해 자기 조절적으로 지르코늄 알콕시드는 가수분해 된다.
- [0022] 본 발명의 섬유 수집단계는, 상기 방사 용액을 4 ~ 15 kV 인가전압, 7 ~ 18 cm 거리 및 0.01 ~ 1.78 ml/시간의 유출속도로 전기 방사하여 나노섬유를 수집하며, 구체적으로 상기 전기방사 시 상기 인가전압 범위 내에서는 7 kV가 좋으며, 상기 거리 내에서는 10 cm가 좋고, 상기 유출속도 내에서는 0.18 ml/시간이 좋다. 상기 범위(인가전압, 거리 및 유출속도)내에서는 광발광이 우수한 나노섬유를 수집하는데 유리하다.
- [0023] 상기 나노섬유 수집 단계에서의 전기 방사는 전기 방사 장치를 사용하는데, 방사 장치의 구성에는 고전압 장치(Convert Tech, SHV 120), 용액 주입장치(KDS, Model 100), 방사장치(Nano NC, NNC-ESP200)가 쓰였다. 게이지 21번 주사바늘을 장착한 플라스틱 주사기에 넣어 용액 주입장치가 용액을 일정한 속도로 밀어내게 하였고, 주사바늘을 +극으로 하고, 접지한 알루미늄 포일 위에 덧붙인 알루미늄 판이나 철망을 -극인 컬렉터로 하여 방사섬유를 모은다. 전기 방사는 섬유 수집 시간인 12 시간 동안 안정하게 지속되며, 컬렉터에 섬유가 부직조 모드로 모인다.
- [0024] 본 발명의 수집한 열처리 단계는, 수집한 섬유를 200 ~ 800 ℃ 온도 범위에서 0.5 ~ 5 시간 동안 열처리하는데, 상기 범위(온도, 시간) 내에서는 우수한 광발광 효과를 나타낸다.
- [0025]
- [0026] 이하 본 발명을 실시예에 따라 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예에서는 본 발명에 따른 지르코니아 나노섬유의 제조방법을 구성하는 각 구성성분 중 지극히 일 예들만 나타냈다 하더라도, 각 구성성분에 포함되는 여러가지 균등물로도 그 나타나는 효과는 유사한 것임은 당업자에게 자명하다.
- [0027] 실시예1 ~ 비교예1
- [0028] 전기방사를 위한 졸 용액 제조에서 금속 전구체로서 지르코늄 부톡시드(Aldrich社, 80 wt%)와 고분자로서 삼중합체인 폴리비닐 부티랄-공중합 비닐 알코올-공중합 비닐 아세테이트(Aldrich社, 중량평균분자량 50,000 ~ 80,000; PVB)가 쓰였다. PVB는 단위 함량이 각각 비닐 부티랄 88 wt%, 비닐 알코올 11.3 wt %, 비닐 아세테이트 0.7 wt% 이었다. 가수분해 반응을 위한 촉매로 아세트산(Aldrich社, ACS 급)과 용매로 1-부탄올(J.T. Baker, ACS 급)이 쓰였다. 졸 용액 제조는 아래 도 1에 나오는 절차에 따라 진행되었다. 예비실험으로 지르코늄 부톡시드, PVB, 아세트산 농도를 달리하여 용액을 제조하여 전기방사하고 섬유형태를 분석하였다. 그 결과 마디

가 없고 직선성이 좋은 방사섬유는 졸 용액에서 지르코늄 부톡시드, PVB, 아세트산 농도가 각각 8, 12, 5 중량% 일 때 이다. 이 조건에서 제조한 용액에 대해 평판형 회전 점도계(Brook Field, DV-III Ultra)를 사용하여 상온에서 유변 물성을 조사하였다. 측정된 점도는 540 cP이었고, 용액은 점도가 전단속도 $20 \sim 160 \text{ s}^{-1}$ 범위에서 일정한 뉴턴 거동을 보였다.

[0029] 아래 도 2에서와 같이, 방사 장치의 구성에는 고전압 장치(Convert Tech, SHV 120), 용액 주입장치(KDS, Model 100), 방사장치(Nano NC, NNC-ESP200)가 쓰였다. 게이지 21번 주사바늘을 장착한 플라스틱 주사기에 넣어 용액 주입장치가 용액을 일정한 속도로 밀어내게 하였고, 주사바늘을 +극으로 하고, 접지한 알루미늄 포일 위에 덧붙인 알루미늄 판이나 철망을 -극인 콜렉터로 하여 방사섬유를 모았다. 방사조건을 찾기 위하여 상기 조건에서 제조한 용액을 사용하여 대기 중에서 주사기 끝과 콜렉터 사이 인가전압, 거리, 유출속도를 달리하여 전기방사하고 방사 형태를 조사하였다. 전기방사는 인가전압 7 kV, 거리 10 cm, 유출속도 0.18 ml/h에서 안정하게 나왔고, 콜렉터에 섬유가 부직조 모드로 잘 모였다. 상기한 방사조건에서 방사는 수집시간인 15분 동안 안정하게 지속하였고, 이때 모인 섬유는 직경이 4 ~ 12 cm인 원형의 매트를 만들었다. 수집한 섬유는 콜렉터에서 떼어내어 알루미늄 판 위에 놓고, 200 ~ 800 °C 범위에서 온도를 달리하여 2시간 동안 열처리를 거쳐 산화물인 지르코니아로 결정화하였다.

[0030] 시험예1

[0031] 방사하여 얻은 섬유(방사섬유로 약칭함)와 열처리한 섬유의 상분석을 위해 분말 X선 회절기(Rigaku, DMAX-2500)를 사용하여 전압 60 kV, 전류 150 mA에서 나온 Cu K α X선으로 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ 범위에서 X선 회절 패턴을 얻었다. 그리고 방사섬유에 대해서 시차 열분석기(Netzsch, STA409 PC Luxx; TG/DTA)를 사용하여 승온속도 10 °C/분으로 상온(25 °C) ~ 1000 °C에서 열거동을 조사하였다. 섬유에서 유기 관능기에 대한 적외선 흡수 진동대는 푸리에 변환 적외선 분광기(Bruker, VERTEX)를 사용하여 주파수 400 ~ 4000 cm^{-1} 범위에서 관찰하였다. 측정에서는 KBr 디스크 위에 원형으로 자른 섬유 매트를 놓고 투과방식으로 적외선 흡수(IR) 분광곡선을 얻었다. 방사섬유와 400 °C에서 열처리한 섬유에 대해서 주사전자현미경(Jeol, JSM 5500; SEM)을 사용하여 영상을 얻어서 형태 분석을 시도하였고, 영상 분석 프로그램(IMT, I-Solution)을 사용하여 방사섬유와 400 °C에서 열처리한 섬유에서 각각 100 ~ 200 개 섬유에 대해 직경을 측정하고, 통계분석을 수행하였다. 그리고 투과전자현미경(Jeol, JEM-2100F; TEM)을 사용하여 가속전압 200 kV에서, 방사섬유와 온도 400, 500, 600, 700 °C에서 열처리를 수행한 섬유에 대해 영상과 회절자료를 얻었다. 섬유에서 나오는 광발광은 광발광 분석기(Dongwoo Optron, Micro Photoluminescence Measurement System)로 He-Cd 레이저에서 나오는 파장이 325 nm인 광원을 사용하여 파장 200 ~ 900 nm 범위에서 관찰하였다.

[0032] 아래 도 3은 방사섬유와 400 °C에서 열처리한 섬유에 대해 배율 X 1500에서 얻은 SEM 사진과 섬유 직경의 분포를 나타낸 히스토그램이다. 방사섬유나 열처리한 섬유는 직선성이 우수하다. 방사섬유는 직경이 평균 $690 \pm 110 \text{ nm}$ 이며, 작게는 270 nm, 크게는 990 nm이고, 대체로 섬유 직경은 500 ~ 700 nm 사이에 분포하였다. 이에 비해 400 °C에서 열처리한 섬유는 직경이 평균 $250 \pm 60 \text{ nm}$ 정도이고, 가는 섬유는 직경이 130 nm, 굵은 섬유는 직경이 420 nm 였다. 전반적으로 방사섬유에 비해 열처리한 섬유는 직경이 반으로 줄어들었고, 분포도 좁아졌다. 방사섬유는 표면에 주름이 조금씩 보였고, 실을 따라 길게 나있었다. 추가로 지르코늄 부톡시드 없이 PVB만을 용해하여 만든 용액으로 제조한 섬유는 표면에 주름이 전혀 나오지 않았다. 이런 주름이 생겨난 원인은 불분명하나, 지르코늄 부톡시드의 가수분해물인 지르코니아 겔의 일부가 고분자인 PVB에 그래프트 중합이나 잘 혼합하지 못하고 상분리하는 데 있을 수 있다. 하지만, 방사용액을 PVB와 겔 사이 중합이나 혼합이 충분히 일어나도록 2 ~ 3일 교반하여도 이런 현상은 방사섬유에서 사라지지 않았다. 열처리한 섬유에서는 주름은 거의 사라졌고, 표면이 매끄럽게 되었다.

[0033] 아래 도 4는 방사섬유와 열처리한 섬유의 X선 회절패턴을 나타낸다. 방사 섬유는 300 °C까지는 비정질 회절패턴을 보였고, 400 °C에서 $2\theta = 30^\circ$ 부근에서 정방정 지르코니아(011) 면에 해당하는 회절각에서 배경선이 넓게 올라왔다. 방사섬유는 400 °C의 열처리에서 결정화는 크게 일어나지 않은 것으로 보인다. 열처리 온도가 500 °C에 이르면서 정방정상의(011) 면에 추가하여, (002)이나 (110)과 (112)이나 (020) 면에 해당하는 회절각 부근인 $2\theta = 35^\circ$ 와 50° 에서 각각 회절선이 나오기 시작하였다. 600 °C에서 열처리한 섬유는 정방정상의 회절선을 뚜렷하게 나타냈다. 그리고 열처리 온도 800 °C에서 $2\theta = 28^\circ$ 부근에서 단사정상의 11 회절선이 나오기 시작

하였다. 700 ~ 800 °C 사이에서 지르코니아는 정방정상에서 단사정상으로 상전이라는 것으로 보인다.

[0034]

아래 도 5는 방사섬유의 TG와 DTA 곡선을 보여준다. 열중량 감소는 주로 180 ~ 500 °C 범위에서 주로 일어났고, 여기에서 일어난 중량 감소는 79 %이었다. 상온에서 180 °C 온도 구간에서 나오는 중량감소는 원료에서 나온 휘발성 불순물이나 졸겔 반응에서 생겨난 물이나 잔류한 용매나 촉매 등이 휘발하면서 생기는 것으로 보인다. 그리고 DTA 곡선에서 배경선이 이 구간에서 아래로 내려가므로, 물질 휘발에 따른 흡열반응이 존재하는 걸로 보인다. 500 °C 이후에 보이는 중량 감소는 매우 작았지만 800 °C 부근까지 지속하였는데 그 양은 1 % 이내였다. 180 ~ 500 °C 온도 범위에서 DTA 곡선은 발열피크를 보여주었다. 이 발열피크는 폭이 넓은 데, 이 온도구간에서 PVB와 지르코니아 젤의 분해가 대부분 함께 일어나는 것으로 보인다. PVB의 열분해에 관한 연구에 따르면 250 ~ 500 °C 온도 구간에서 PVB의 관능기(수산기, 부티랄기, 초산기)나 주쇄가 끊어지고, 350 ~ 450 °C 온도 구간에서 일어나는 중량 감소는 85 %가 된다. 그리고 PVB의 분해는 불포화 탄소결합인 C=C의 생성을 수반하는 데, 이 결합으로 탄화물질(char)이 생겨난다. 탄화물질은 쉽게 열분해하지 않아 PVB에서 중량감소가 고온에서 적어도 800 °C까지 지속하여 일어나게 한다. 그리고 순수한 지르코니아 젤의 열분해에 관한 연구에 따르면, 가수분해로 얻은 젤에서 열분해는 400 °C에서 거의 끝난다. 그러므로 방사 섬유에서 유기물의 열분해는 500 °C 이내에서 거의 끝나고, 생겨난 탄화물질 때문에 중량감소가 800 °C 부근까지 지속하는 것으로 보인다. 전술한 X선 회절 결과에 따르면 방사섬유는 결정화가 400 °C 부근에서 시작하여 정방상 지르코니아가 600 °C에서 뚜렷하게 출현하였다. 지르코니아 젤에서 결정화는 450 °C에서 발열 피크를 수반한다고 알려져 있다. 하지만, 이에 해당하는 발열피크는 DTA 곡선에서 나오지 않았는데, 유기물 분해로 나오는 발열피크에 묻힌 것으로 보인다. 그리고 DTA 곡선은 700 ~ 800 °C 온도 구간에서 바탕선이 조금 올라갔는데, 이 구간에서 미약한 발열 반응이 일어났을 가능성을 나타낸다. 이 구간에서 탄화물질이 분해하거나 정방정상에서 단사정상으로 지르코니아 상전이가 발생하는 것으로 보인다.

[0035]

아래 도 6은 방사섬유와 열처리 섬유의 IR 분광곡선을 보여준다. 추가하여 PVB의 방사섬유에서 얻은 IR 분광곡선을 함께 실었다. 방사섬유와 PVB 섬유는 수산기의 신축(stretching)진동(3480 cm^{-1}), 지방족 탄화수소를 구성하는 CH_2 와 CH_3 의 신축 진동($2840\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$), CH_3 의 변각(deformation)진동 ($1460\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$), 초산기에서 C=O의 신축진동(1730 cm^{-1}), 수산기의 변각진동(1340 cm^{-1}), 아세테이트기에서 C-O의 신축진동(1240 cm^{-1}), 아세탈 고리에서 -O-C-O-의 CO 비대칭과 대칭 신축진동(1140 cm^{-1} ; 1000 cm^{-1}), 부톡시기의 C-O-H에서 CO 신축진동(1050 cm^{-1}), -COH-에서 OH의 변각진동(910 cm^{-1}), 아세탈 고리에서 CH의 평면이탈(out-of-plane) 변각진동(810 cm^{-1})과 관련한 주파수는 모두 겹쳤다. 실제로 분자구조에서 전구체로 쓰인 지르코늄 부톡시기의 지방족 부틸기나 PVB의 지방족 탄화수소는 진동대가 비슷하다.

[0036]

지르코늄을 함유한 방사섬유는 순수한 PVB 섬유와 비교하여 새로운 진동대가 1560 cm^{-1} 부근과 $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 구간에서 나왔다. 이 진동대는 모두 지르코늄과 결합한 관능기와 관계가 있다. 1560 cm^{-1} 에서 보인 진동대는 1440 cm^{-1} 에서 나오는 진동대를 함께 수반하였는데, 이 두 진동대는 초산 관능기의 -COO-와 지르코늄 사이 결합 방식에 따라 주파수 차이가 다르다. 전자는 -COO-의 비대칭 신축 진동에서 나오며 후자는 대칭 신축진동에서 나온다. 방사섬유에서 -COO-의 대칭 신축 진동대는 CH_3 와 CH_2 의 비대칭 변각 진동대와 겹쳤다. 이 진동대를 분리하면 -COO- 대칭 신축 진동대는 1440 cm^{-1} 에 위치하였다. 방사섬유에서 -COO-의 두 진동대의 차이를 구하면 대략 120 cm^{-1} 정도인데, 이 값은 -COO-가 지르코늄에 이중가치(bidentate)로 킬레이트를 형성하는 것을 알려준다.

[0037]

$700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 구간에서 나오는 진동대는 지르코늄 부톡시기의 가수분해에서 나오는 옥소(oxo) 결합과 관계가 있다. 지르코늄 알콕시드를 초산을 촉매로 물로 가수분해하여 얻은 지르코니아 젤에서 Zr-O-Zr 결합과 연관한 진동대는 460 cm^{-1} 에서 나오며 Zr-O 결합과 연관한 진동대는 620 cm^{-1} 과 670 cm^{-1} 에 위치한다고 알려져 있다. 방사섬유에서도 이에 해당하는 진동대가 모두 각각 460 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 650 cm^{-1} 에서 아주 뚜렷하게 나왔다. 그러므로 방사섬유에서 지르코늄 부톡시드는 PVB의 수산기와 가수분해하여 PVB의 주쇄에 C-O-Zr-O-그래프트 중합을 하거나, PVB의 아세테이트 기나 촉매로 쓴 초산과 에스테르화하거나, 에스테르화 반응에서 나오는 물과 가수분해하여 Zr-O-Zr 결합을 생성하는 것으로 보인다. 열처리 온도 300°C 에서 방사섬유에서는 지르코늄과 관련한 진동대를 제외한 모든 진동대는 강도가 크게 감소하거나 사라지는 반면, 지르코늄과 -COO- 사이 킬레이트와 관련한 진

동대는 강도가 증가하였다. 또한, 750 cm^{-1} 부근에서 새로운 진동대가 나왔다. 이 진동대는 유기물 분해로 생겨난 탄소 사이 이중결합의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 에서 CH의 평면이탈 굽힘진동과 관계가 있다. 이 진동대는 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 크게 줄어든다. 그리고 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 섬유는 1595 cm^{-1} 와 1405 cm^{-1} 에서 새로운 진동대를 보여주었다. 이 두 진동대는 지르코늄과 결합한 $-\text{COO}-$ 신축진동과 관계한다. 두 진동대의 주파수 차이는 190 cm^{-1} 이었다. 이 값은 $-\text{COO}-$ 가 이중가치(bidentate)로 이웃하는 두 지르코늄을 다리 연결(bridging)하는 것을 나타낸다.

[0038]

온도 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 섬유에서 비닐 아세테이트 단위나 초산에서 카르보닐 $\text{C}=\text{O}$ 의 신축 진동에서 나오는 1730 cm^{-1} 에 위치한 진동대, 비닐 부틸랄 단위의 아세트알 고리의 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 의 굽힘진동에서 나오는 1140 cm^{-1} 에 위치한 진동대는 사라졌다. 이와는 달리 3460 cm^{-1} 에서 나오는 수산기의 진동대는 열처리 온도 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 사라졌다. PVB 열분해에서 수산기는 초산이나 부티랄기 보다 낮은 온도에서 끊어지기 시작한다고 알려져 있다. 그러므로 열처리 온도 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 잔류하는 수산기는 지르코니아 수화 겔에서 나오는 것으로 보인다. 열처리 온도 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유기물에서 나오는 진동대는 거의 사라졌고, 440 cm^{-1} 와 650 cm^{-1} 부근 (IR 분광곡선에선 620 과 660 cm^{-1} 으로 나뉘어서 나왔는데, 적외선 진동 모드 분석에 따른다면 이 두 주파수는 한 합성 모드에 속하는 것으로 본다)에서 산화물인 지르코니아와 관련한 진동대가 뚜렷하게 나왔다. 이 두 진동대는 각각 정방정상에서 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 의 비대칭 신축진동인 E_u 모드와 대칭 신축진동인 $A_{2u}+E_u$ 의 합성 모드에 관계한다. 그리고 2640 cm^{-1} 에서 날카로운 진동대가 온도 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 섬유에서 나왔는데, 이 진동대는 CO_2 분자의 진동과 관계가 있다. 실제 이 진동대는 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 시편에서 나오기 시작하였는데, 강도는 아주 낮았다. 이 CO_2 분자는 PVB나 가수 분해한 지르코늄 부록시드가 열분해하는 과정에서 생겼거나 섬유가 대기에서 포획한 것으로, 섬유가 결정질 산화물로 되면서 CO_2 를 더 잘 붙잡는 것으로 보인다.

[0039]

방사섬유와 $400, 500, 600, 700$ 에서 열처리한 섬유에 대한 TEM 영상을 아래 도 7 ? 8에 나타냈다. TEM 결과는 섬유의 미세구조를 관찰하기 위해서 SEM 사진에서 나오는 섬유에 비해 가는 섬유에서 얻은 것이다. 방사섬유에서 어두운 부위가 실을 따라 달린다. 명암에서 어두운 것은 투과 깊이 때문으로 보이나, SEM 사진에서 관찰한 섬유표면의 주름 부위를 반영한다. 열처리하면서 섬유는 이런 부위가 줄어들거나 사라진다. 방사섬유는 회절 환도형을 보면 비정질이였다. 열처리 온도가 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 이르면, 섬유에서 나온 회절 환도형은 두 개의 폭이 넓은 원을 보여준다. 이 두 원은 각각 정방정상 지르코니아의 011과 020 회절에서 나오는 것으로, 011 회절점에 대한 암시야상(도 8)은 섬유에서 나노 결정이 생성되었음을 말한다. 이 섬유의 고분해능 영상(도 8)에서 격자 줄무늬를 띄면서 직경이 $3 \sim 4\text{ nm}$ 인 입자를 볼 수 있다. 줄무늬 간격은 $2.9\text{ \AA}$ 인데, 이 간격은 정방정상 지르코니아의 (011) 면의 면간거리에 해당한다. 상기한 TEM의 결과로 보면 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 섬유는 결정화 초기에 있다. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 열처리에서 적외선 분광곡선을 보면 고분자나 겔을 구성하는 유기물이 거의 사라지고 $\text{Zr}-\text{O}$ 의 삼차원 연결망이 생겨나는 데, TEM 회절은 섬유 내에서 이런 구조변화가 일어났음을 반영한다. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 섬유의 TEM 영상을 보면 섬유에 결정립 성장을 나타내는 반점이 나왔다. 회절 환도형의 회절원에서 반점이 나오고, 회절원도 그 윤곽이 나오기 시작하여, 결정화가 진행한 것으로 보인다. 열처리 온도 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 회절 환도형은 뚜렷하였고, 회절원에 놓이는 반점도 많아졌다. TEM 암시야상(도 8)은 섬유에 미소결정이 많이 생겨났음을 보여주는데, 결정립의 크기는 대략 $5 \sim 10\text{ nm}$ 이었다. X선 회절에서도 같은 온도에서 회절선이 뚜렷하게 되어, 결정화가 크게 일어난 것으로 보인다. TEM 영상에서 섬유는 중심에서 표면으로 가로질러 치밀하고 균일하였다. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 섬유는 섬유 조직이 더 까칠하고, 회절 환도형에 회절원이나 반점이 더 뚜렷하게 나왔다. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 비해 좀 더 입성장이 진행한 것으로 보인다. 열처리한 섬유는 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 직경이 크게 변하지 않았고, TEM에서 관찰한 결정화한 지르코니아 섬유는 $120 \sim 140\text{ nm}$ 정도이다.

[0040]

전반적으로 열처리는 방사섬유에 착색과 산화에 따른 결정화를 가져왔는데, 이에 따라 광발광이 크게 달라졌다. 아래 도 9는 열처리 온도 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 기준으로 비정질 방사섬유와 결정화한 열처리 섬유로 나누어 섬유 착색과 광발광의 변화를 보여준다. 방사 섬유는 흰색이었으나, 열처리하면 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 주황색을 띄었고, 착색 강도는 이를 정점으로 감소하였다. 열처리 온도가 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 이르면 섬유는 다시 흰색이 되었다가 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 베이지 색을 띄웠고, 온도가 더 올라가면 착색 강도는 감소하여 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 흰색이 되었다.

[0041]

열분석 결과에 따르면 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도 이내에서 중량 감소가 거의 끝나므로 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도에서 열처리한 시편에서 나온 착색은 PVB나 지르코니아 겔의 열분해에서 생겨난 탄소 간 결레결합, 즉 유기물 흑연화가 원인으로 보인다. PVB는 열분해로 주쇄나 관능기가 끊어지면 지방족 탄화수소에서 이중 결합인 $-\text{C}=\text{C}-$ 가 생겨나면서 탄

소 간에 결레 결합이 이루어진다. 이 결합으로 $\pi-\pi^*$ 전자의 전이가 일어나면 짧은 파장을 정점으로 가시광선 영역에 걸쳐 광흡수가 증가한다. 그리고 지르코니아 제로겔은 열분해하면 흑연화로 온도에 따라 갈색이나 검정색을 나타낸다고 알려져 있다. 온도 300 °C에서 열처리한 섬유에서 관찰한 착색은 이러한 흑연화가 원인으로 생겨났음을 보인다. 그리고 이 섬유의 IR 분광곡선에 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 생성과 관련한 진동대가 나온다.

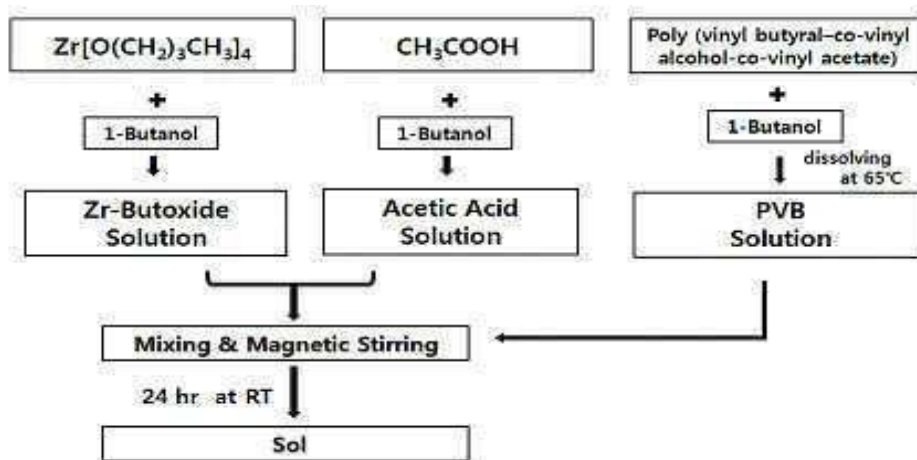
[0042] 방사섬유는 최대 발광이 410 nm에서 나오고, 파장이 폭이 넓은 청색 광발광을 내었다. 비정질인 섬유에서 관찰한 광발광은 발광강도가 방사섬유에서 가장 높았고, 열처리 온도가 올라가면서 감소하였다. 발광강도는 섬유의 착색 강도와 반비례하였다. 방사섬유는 유무기 혼성체로 볼 수 있는데, 유무기 혼성체에서 광발광은 무기물이 유기물에 그래프트 중합으로 연결하면 단순히 혼합한 것보다 발광강도가 크게 증가하는 것으로 알려져 있다. 이로 미루어 보면, 방사 섬유에서 PL 증가는 PVB에 무기물인 지르코니아 겔이 그래프트 중합하였을 가능성이 높다.

[0043] 열처리한 섬유는 온도 400 °C에서 강한 백색 광발광을 내었다. 알려진 지르코니아 제로겔에서 나오는 광발광은 정방정상 지르코니아의 나노결정이 생겨날 때 나오고 이 때 발광강도가 가장 높았다. 제로겔에서는 결정화가 일어나면, 산소 빈자리에 갇힌 전자나 탄소 결합에서 내인성 광발광이 생긴다. 400 °C에서 열처리한 섬유에서 얻은 TEM 영상은 미소 결정이 생겨나는 걸 보여주는 데, 이 섬유에서 관찰한 광발광은 지르코니아 겔처럼 나노결정의 생성에 수반하여 나오는 것으로 보인다. 그리고 반가폭이 넓은 발광 곡선은 광발광 인자가 열진동의 영향을 크게 받고 있음을 나타낸다.

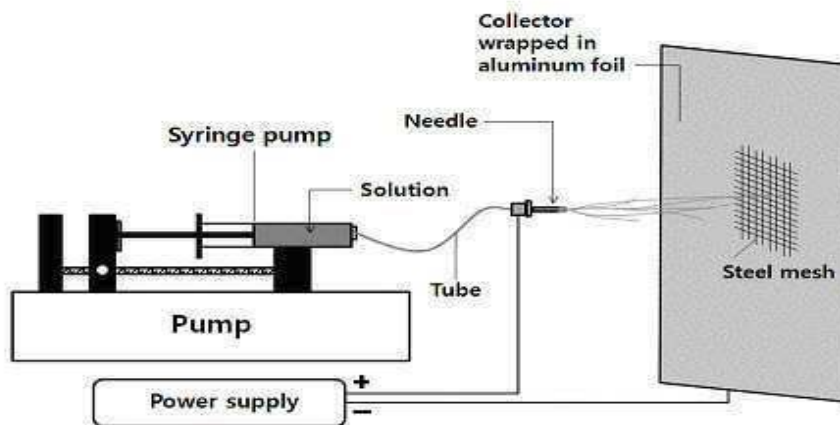
[0044] 열처리한 섬유에서 광발광은 400 °C를 지나면서 전반적으로 발광강도가 줄어들었다. 지르코니아 제로겔에서 나오는 광발광은 비정질에서 결정화가 시작하는 단계에서 가장 강하게 나오고, 결정화가 더 진행하거나, 정방정-단사정으로 상전이하면 발광 중심이 줄어들면서 발광강도가 감소한다고 알려져 있다. 열처리한 섬유는 열처리 온도가 올라가면서 전반적으로 광발광은 파장이 적색이동하였고, 발광 강도가 감소하였다. 특이하게 500 °C에서 나온 섬유는 발광 강도가 600 °C에 비해 크게 낮았는데, 섬유의 착색이 광발광을 크게 감소하게 하는 것으로 보인다. 이러한 착색은 섬유 내 불순물의 생성이나 결합 구조 변화를 반영하는 것으로 보이나 그 원인은 불분명하다. 열분석 결과를 보면 500 °C에서 유기물 분해가 거의 끝나도, 유기물 분해에 수반하여 생겨난 탄화물은 산화가 더 고온까지 지속한다. PVB 열분해에 관한 연구에 따르면 온도가 올라가면 500 °C 부근에서 C=C 결합이 원인이 되어 미량의 탄화물질이 생겨난다. 500 °C의 시편에서 나오는 착색은 이러한 탄화물의 생성과 이에 따른 구조변화와 관계가 있다. 열처리한 섬유에 나오는 광발광은 700 °C에서 거의 사라졌다. X선 결과를 보면 800 °C에서 단사정상이 출현하는 것으로 보아 지르코니아 제로겔에서 알려진 광발광의 변화와 유사하게 상전이에 수반하여 광발광이 감소하는 것으로 보인다.

도면

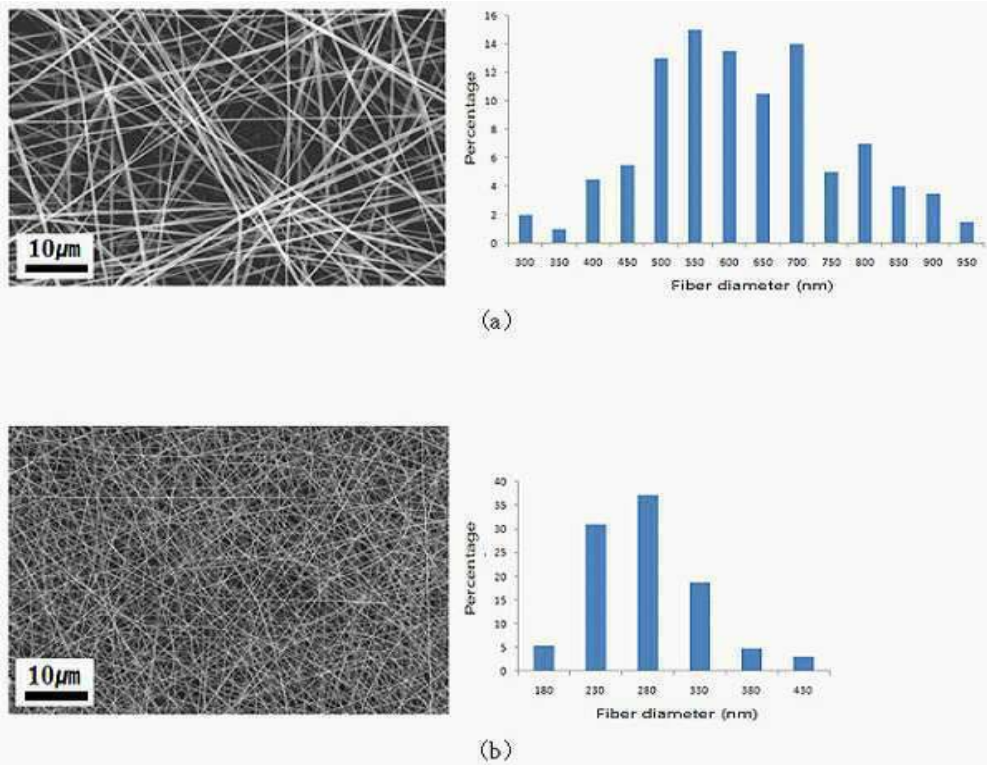
도면1



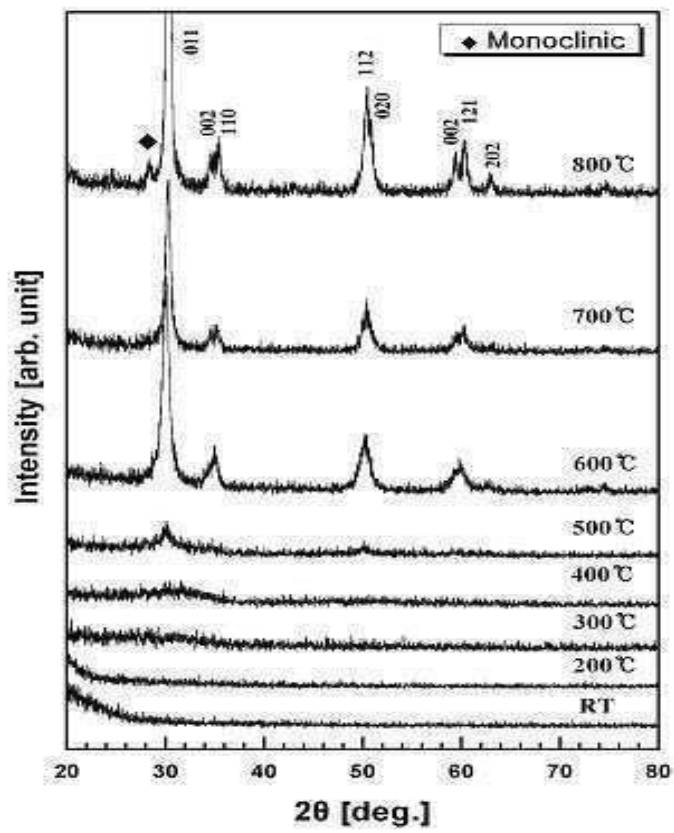
도면2



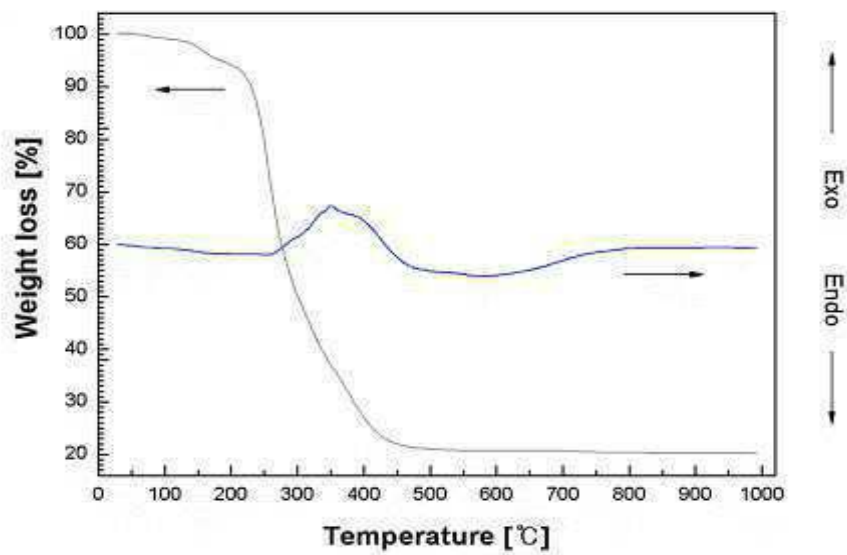
도면3



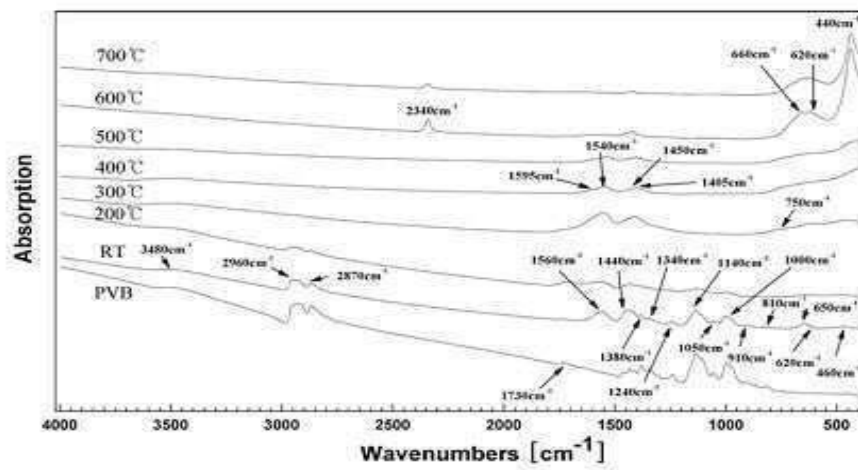
도면4



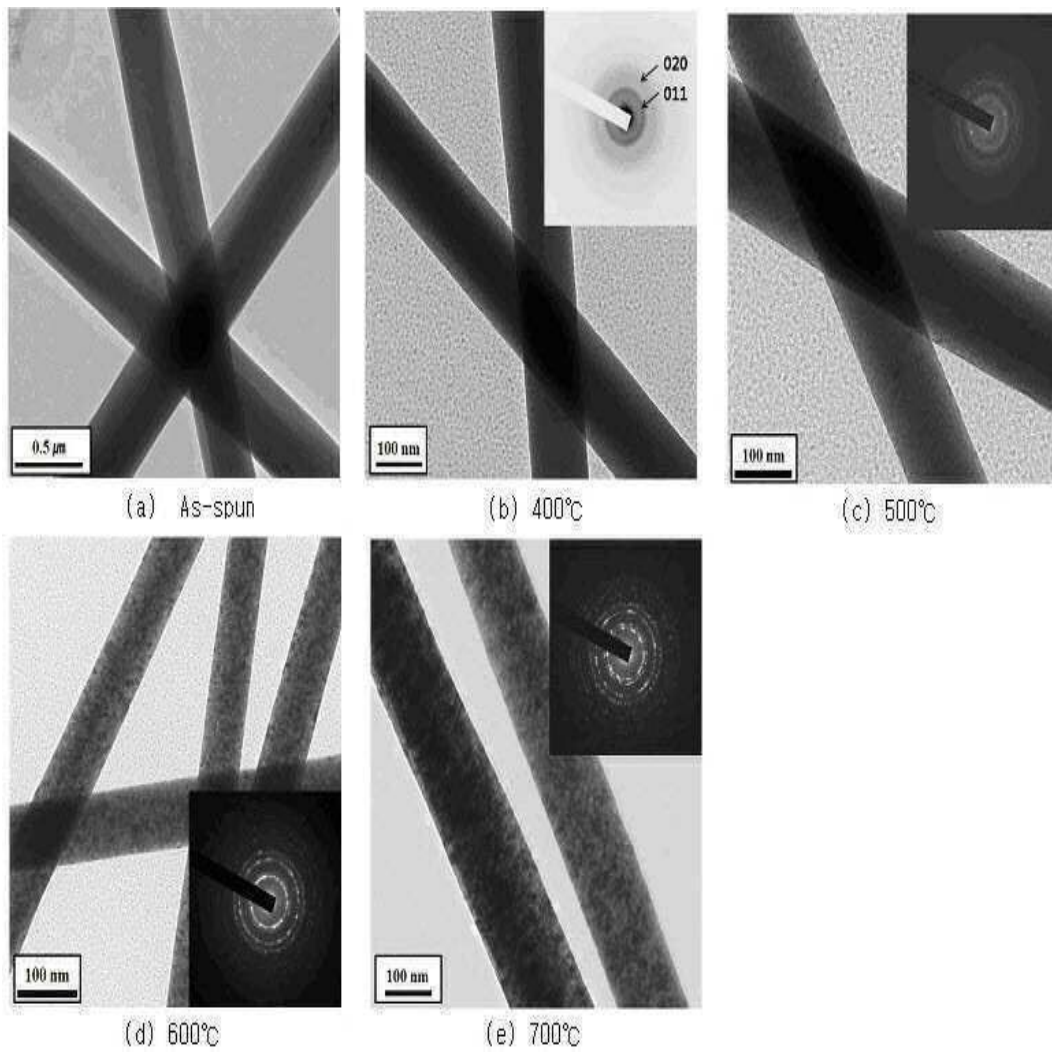
도면5



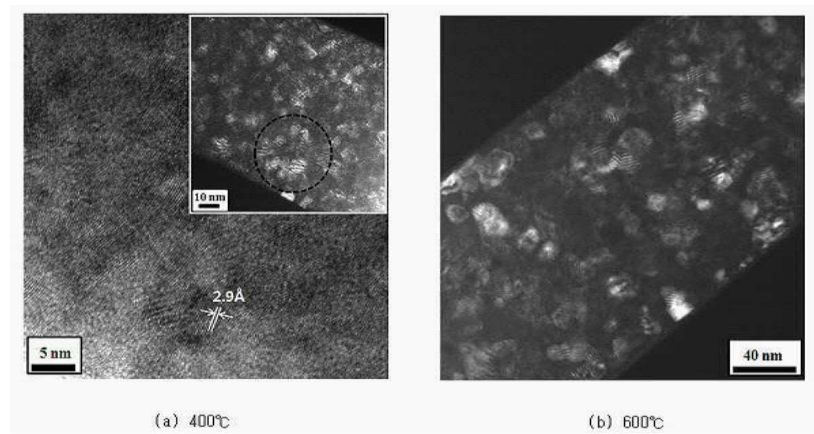
도면6



도면7



도면8



도면9

